

"DETERMINAÇÃO DAS FASES NA DIFRAÇÃO DOS RAIOS-X USANDO DIFRAÇÃO  
MÚLTIPLA DE MAIS DE TRÊS-FEIXES"

JOSÉ MARCOS SASAKI

PROF. DR. STEPHENSON CATICHA-ELLIS  
(ORIENTADOR)

Este exemplar corresponde  
à redação final da Tese  
defendida pelo aluno

José Marcos Sasaki e  
aprovada pela Comissão  
Julgadora,

15/dez/1988

S. Caticha Ellis

Presidente da Banca

Campinas - São Paulo - Dezembro de 1988

Tese apresentada ao Instituto de  
Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de Campinas -  
UNICAMP - para a obtenção do Título  
de Mestre em Física.

Este trabalho foi proposto e orientado pelo Dr. S.L. Chang até a sua partida do IFGW. As idéias principais expostas nesta tese são então da autoria conjunta do Bacharel J.M. Sasaki e do Prof. S.L. Chang. A minha participação na orientação, inicialmente por motivos burocráticos, foi limitada a melhorar a estrutura da tese, e depois a melhorar também alguns dos seus aspectos científicos e formais.

Prof. S. Caticha-Ellis

Em especial, agradeço aos Professores Shih-Lin Chang pela escolha deste tema de pesquisa, S. Caticha-Ellis pela formação e incentivo e ao Colega Prof. Lisandro P. Cardoso pela ajuda em todos os sentidos.

## A G R A D E C I M E N T O S

Aos Professores: Y. Kurihara, Iris Torriani, em especial ao Colega Cícero Campos.

Aos funcionários do Laboratório de Cristalografia, em especial ao Silvano G. Lopes pelo desenho.

Aos Colegas que direta ou indiretamente ajudaram.

A todos os Colegas do Grupo de Cristalografia pelo apoio e incentivo durante a tese.

Aos Professores e Amigos da UEM-DFI que me incentivaram e apoiaram.

Ao Sérgio L. Morelhão pela ajuda na confecção das cópias deste trabalho.

À memória de meu pai,  
a minha mãe,  
a minha esposa,  
a meu filho William.

## ÍNDICE

### RESUMO

I. INTRODUÇÃO .....	1
II. TEORIA	
II.1 - SUSCEPTIBILIDADE ELÉTRICA NUM MEIO CRISTALINO ...	6
II.2 - EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA .....	9
II.3 - SUPERFÍCIE DE DISPERSÃO PARA O CASO DE DOIS FEIXES .....	15
II.4 - INTENSIDADE DIFRATADA A PARTIR DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO NA SUPERFÍCIE DE ENTRADA E NA SUPERFÍCIE DE SAÍDA .....	17
II.5 - DIFRAÇÃO PARA UM CASO DE DOIS-FEIXES PRÓXIMO A UM PONTO DE TRÊS-FEIXES .....	23
II.6 - INTENSIDADE INTEGRADA PARA CRISTAIS ESPESSOS ....	29
III. DESCRIÇÃO DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA .....	32
IV. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O SINAL DA FASE NUM CASO GERAL DE N-FEIXES .....	34
V. PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DAS FASES .....	41
VI. ARRANJO EXPERIMENTAL .....	43
VII. RESULTADOS E ANÁLISES	
VII.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	47
VII.2 - ANÁLISE DO SINAL DA FASE INVARIANTE PARA OS CASOS COM MAIS DE TRÊS-FEIXES .....	52
VIII. CONCLUSÕES .....	59
IX. REFERÊNCIAS .....	60

## RESUMO

O problema da fase dos feixes de raios-x difratados é um dos maiores problemas da Cristalografia de Raios-X desde a descoberta de Laue e a resolução das primeiras estrutura por Bragg.

Neste trabalho é desenvolvido um método teórico, baseado na teoria dinâmica de difração dos raios-x, para análise da intensidade de difração múltipla com o objetivo de obter informações sobre as fases num caso de difração múltipla de N-feixes com  $N > 3$ . Faz-se uso de comprimento de onda acima da borda de absorção dos átomo mais pesado.

A aproximação de Bethe de segunda ordem, o tratamento de Juretschke e o estudo da superfície de dispersão é empregado para desenvolver uma análise gráfica para o problema da fase de muitos feixes. Será demonstrado que a fase pode ser diretamente determinado da intensidade para N-feixes.

## I INTRODUÇÃO

O problema das fases em difração de raios-x tem sido estudado desde o início das técnicas de resolução de estruturas cristalinas, e consiste em obter informação sobre a fase do fator de estrutura, que é perdida na medida das intensidades difratadas, pois nestas estão envolvido o produto do fator de estrutura e seu complexo conjugado.

Neste trabalho, objetivamos utilizar a difração múltipla de raios-x, que já provou ser uma técnica útil nesse campo, para determinar experimentalmente a fase em casos de N-feixes difratando simultaneamente, fazendo a decomposição desses casos em casos particulares através de polígonos fechados. Uma vantagem apresentada por este método é permitir a análise seletiva dos subcasos que participam no processo de difração múltipla, assim como a contribuição deles sobre o perfil da intensidade difratada.

A primeira técnica de difração de raios-x empregada para a determinação de estruturas cristalinas absolutas usando espalhamento anômalo foi feita por Bijvoet [1] em 1949. Comprimento de ondas adequadas eram usadas para excitar preferencialmente átomos pesados na cela cristalina o que permite distinguir uma estrutura de sua enantiomorfa. Muitas outras contribuições importantes foram também feitas sobre o uso do espalhamento anômalo no estudo de estruturas cristalinas.

Okaya e Pepinsky [2], e independentemente Ramaseshan por um lado e Caticha-Ellis por outro usaram o efeito do espalhamento anômalo para determinar estruturas e configurações absolutas de cristais sem centro de simetria usando sínteses de Fourier envolvendo a diferença de intensidade dos pares de Bijvoet. S. Caticha-Ellis [3], propôs um método para determinar estruturas centrossimétricas. Mostrou que a diferença entre dois valores de um fator de estrutura para dois comprimentos de onda é uma quantidade complexa cuja fase é constante.

Em 1952, Sayre [4] derivou uma expressão geral para o sinal do produto de fatores de estrutura  $F_H$ ,  $F_{H'}$  e  $F_{H-H'}$  de estruturas com átomos idênticos, para cristais centrossimétricos. Essa expressão que envolve os sinais da fase das três reflexões,  $S(H)$ ,



$S(H)$  e  $S(H-H)$ , é dada na seguinte forma:

$$S(H) \cdot S(H) \cdot S(H-H) \approx + 1$$

onde o sinal  $\approx$  significa "provavelmente igual a". Os vetores recíprocos associados com as reflexões  $H$ ,  $H$ , e  $H-H$  fecham um triângulo.

Dessa expressão, se dois sinais da fase são conhecidos, o terceiro pode ser deduzido com probabilidade bastante elevada. A partir disso pode-se estender para determinar outros conjuntos de reflexões. Constituiu-se portanto, o primeiro método direto de se determinar as fases.

A primeira sugestão para se utilizar a difração múltipla de raios-x na determinação da fase foi feita por Lipscomb [5] em 1949 e estendida por Fankuchen e Williamson [6] em 1957. As medidas são feitas usando a geometria proposta por Renninger [7] que consiste em tomar  $h_1$  como um vetor de rotação, mantendo assim o nó da rede recíproca  $(h_1, k_1, l_1)$  permanentemente na esfera de Ewald. Os efeitos de interferência quando outros nós da rede recíproca tocam simultaneamente a esfera de Ewald, geram mudanças de intensidade que podem conter informações relacionadas com as fases das outras reflexões envolvidas  $(h_2, k_2, l_2)$  e  $(h_3, k_3, l_3)$ , que satisfazem a condição de difração juntamente com a  $(h_1, k_1, l_1)$ .

A teoria dinâmica de difração de elétrons para cristais centrossimétricos foi empregada por Kambe e Miyake [8] em 1954 que concluíram que, a distribuição da intensidade no caso de dois planos da rede na difração múltipla, é sensível à diferença de fase de cada plano difratante, ao potencial de cada um e ao potencial de acoplamento. Os efeitos da fase é encontrada pela intersecção dos pontos das linhas de Kikuchi.

Em 1961, as considerações teóricas de Kambe e Miyake foram modificadas para raios-x por Hart e Lang [9] e aplicadas ao caso de três-feixes com efeito Borrmann. O fenômeno de interferência de Pendellösung [10] foi utilizada para prever mudanças na superfície de dispersão, e a partir daí, obter experimentalmente a fase. Um cristal de Ge (centrossimétrico) em forma de cunha foi analisado.

Em 1977 Post [11.a] conclui que a fase pode ser extraída da distribuição de intensidade difratada no caso da difração múltipla de três-feixes. Foi constatado que para cristais

centrossimétricos, a distribuição da intensidade depende da fase (invariante) dos produtos dos três fatores de estrutura envolvidos no processo de difração. Os resultados experimentais foram obtidos para um cristal de óxido de alumínio. No seu trabalho, Post cita que é importante o estudo sistemático dos produtos de fatores de estrutura, cujos vetores formam um polígono fechado no processo de difração múltipla. Também demonstrou que uma mudança de  $180^\circ$  na figura da superfície de dispersão provoca uma mudança de fase do tripleto de fatores de estrutura de  $180^\circ$ . Esse método foi usado em outros cristais por Post e colaboradores [11,d-f] sem no entanto ser estabelecida uma sistemática para a determinação da fase no caso de muitos feixes.

Jagodzinski [12] estudou um caso de N-feixes ( $N \geq 4$ ) para o composto  $\alpha$ -phenazine  $C_{12}H_8N_2$ , onde ocasionalmente ocorrem casos de quatro e seis-feixes. Uma particularidade desse método, é a não necessidade de fazer uma rotação em torno de um determinado vetor recíproco.

Chapman, Yoder e Colella [13] em 1981, utilizaram a intensidade de um pico de difração múltipla (envolvendo dois picos sobrepostos Umweganregung de três-feixes) para propor a existência de informação sobre a fase. O espalhamento Bragg-Virtual é enfatizado pelos autores e recebeu críticas dos pesquisadores que atuam na área. Os resultados não foram convincentes para reforçar a idéia estabelecida.

A dificuldade que se apresenta no tratamento do caso de mais de três-feixes é a solução analítica da expressão da intensidade para N-feixes. Em 1982 Juretschke [14] usou a teoria dinâmica para obter a expressão da intensidade integrada de uma reflexão Bragg, caso de dois-feixes, em função do ângulo azimutal em torno da reflexão primária H, perturbada por um nó da rede recíproca L quando este se aproxima da esfera de Ewald. Mostrou também teoricamente, que próximo a uma reflexão múltipla de três-feixes, a assimetria da intensidade é sensível ao produto de todos os três-fatores de estrutura (como tinha sido mencionado por Post).

Chang (1981 e 1982) [15,c-f] levou em consideração a posição relativa da superfície de dispersão juntamente com as fases num caso Bragg de três-feixes, estudando os picos positivos (Umweganregung) e negativos (Aufhellung). Este tratamento evidencia o efeito da rotação do vetor recíproco primário sobre o

perfil de linha. Assim, uma relação simples entre o sinal da fase, a rotação e o perfil da intensidade, foi obtida. Esse novo método se caracteriza pela sua simplicidade e seu procedimento prático para a determinação das várias fase. Estas são após introduzidas como ponto de partida para o método direto. A geometria de difração múltipla e a teoria dinâmica são essenciais para o entendimento do método de Chang. Esse método faz uso: a) do conhecimento da rotação da rede (pontos da rede recíproca secundários na posição de saída ou entrada na esfera de Ewald) e b) do perfil da intensidade difratada.

Chang mostrou que  $S_p$ , sinal do seno da fase invariante,  $S_L$  sinal definido pelo perfil da linha e  $S_R$  sinal da rotação da rede cristalina para  $\lambda < \lambda_E$ , onde  $\lambda_E$  representa o comprimento de onda da borda de absorção do átomo mais pesado, que se verifica a seguinte relação:

$$S_p = S_L \cdot S_R$$

Essa mesma expressão, quando usada para  $\lambda > \lambda_E$ ,  $S_p$  é substituída pelo sinal do coseno da fase invariante.

Utilizando a técnica experimental citada acima como ponto de partida para o método direto, Chang e Han [15, f] mostraram que o método permitiu redeterminar a estrutura do diamante. Para isso quatro picos de reflexões múltiplas foram usadas e os sinais das fases dessas reflexões foram obtidos experimentalmente a partir do perfil de linha da intensidade. O acoplamento desse método com o método direto, diminui consideravelmente o tempo de computação do programa MULTAN e o tempo de coleta de dados.

Posteriormente, Chang e Valladares [15, g, h] em 1984 e 1985, determinaram experimentalmente as fases invariantes de algumas reflexões usando um cristal acêntrico (GaAs) (já mencionado por Post como sendo possível a sua determinação). Nesse método determinaram as fases somente de casos de três-feixes, e com comprimento de onda acima e abaixo da borda de absorção do átomo mais pesado que constitui o cristal.

O fato de que a equação de dispersão para casos de mais de três-feixes envolve somas de produtos (triplos, quádruplos, etc.) de fatores de estrutura, nos motivou a estudar os casos de N-feixes utilizando a decomposição desses casos em diversos casos

particulares. A experiência é feita após estabelecidas as condições necessárias (escolha da reflexão primária, comprimento de onda, etc.) para que apareçam casos de reflexões múltipla que envolvam mais de três-feixes. Mostraremos neste trabalho, que a determinação experimental da fase para casos de quatro, cinco, seis e oito-feixes é possível utilizando a decomposição em polígonos fechados. A aproximação de segunda ordem de Bethe [16] e a análise gráfica dos multipletos dos fatores de estrutura na equação de dispersão da teoria dinâmica de difração de raios-X são usados para revelar as fases invariantes dominantes no processo de difração múltipla. Como mostraremos mais adiante, as fases dos tripletos e quartetos são fases efetivas que afetam a intensidade multiplamente difratada.

## 00 TEORIA

### 00.1 SUSCEPTIBILIDADE ELÉTRICA NUM MEIO CRISTALINO

Neste capítulo tratamos dos espalhamento de raios-X, num meio cristalino caracterizado por uma susceptibilidade elétrica periódica no espaço tridimensional. Ademais, vamos supor que a frequência da radiação aplicada, é muito grande comparada com a frequência própria da radiação dos átomos no cristal; assim em primeira aproximação pode-se desprezar os efeitos do espalhamento anômalo e dispersão.

A relação entre o vetor indução elétrica  $\underline{D}$  e o vetor campo elétrico  $\underline{E}$  num meio isotrópico tem em geral um comportamento linear dado por:

$$\underline{D} = \epsilon \underline{E} , \tag{1}$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica para a frequência aplicada.

O vetor indução elétrica pode ser escrito em termos do vetor polarização  $\underline{P}$  e o vetor campo elétrico.

$$\underline{D} = \underline{E} + 4\pi \underline{P} . \tag{2}$$

Logo, desde que assumimos que o meio é isotrópico para os campos envolvidos,  $\underline{E}$ ,  $\underline{D}$  e  $\underline{P}$  estão todos na mesma direção em qualquer ponto.

Portanto, se utilizarmos das equações (1) e (2), a constante dielétrica é escrita da seguinte forma:

$$\epsilon = 1 + 4\pi |\underline{P}| / |\underline{E}| . \tag{3}$$

A densidade de carga que estamos interessados é  $\rho_e$ , o qual é o resultado da interação da função de onda atômica com o campo oscilante produzido no cristal pela onda de raios-x. Sabemos que uma variação da densidade de carga provoca uma variação da densidade de corrente, essa equação de continuidade da carga é dada por:

$$\nabla \cdot \underline{j} + \partial \rho_{\bullet} / \partial t = 0 , \quad (4)$$

onde  $\rho_{\bullet}$  é definido como:

$$\rho_{\bullet} = \nabla \cdot \underline{P} , \quad (5)$$

e  $\underline{P}$  é o vetor polarização.

Por verificação da equação (5), teremos:

$$\underline{j} = \partial \underline{P} / \partial t . \quad (6)$$

Como o potencial vetorial e a densidade de corrente são funções da frequência  $\omega = 2\pi\nu$ , temos que:

$$\underline{E} = (-i\omega/c) \underline{A} , \quad (7.a)$$

$$\underline{j} = -i\omega \underline{P} = (|e| \rho_{\bullet} / mc) \underline{A} , \quad (7.b)$$

consequentemente:

$$|\underline{P}| / |\underline{E}| = (|e| / m\omega^2) \rho_{\bullet} . \quad (8)$$

Assim podemos escrever a constante dielétrica (equação 3) da seguinte forma:

$$\epsilon = 1 + (4\pi |e| / m\omega^2) \rho_{\bullet} , \quad (9)$$

ou então :

$$\epsilon = 1 - (e^2 |\Psi|^2 / 2\pi m\nu^2) = 1 + \chi , \quad (10)$$

onde  $\nu$  é a frequência da radiação. Esta expressão mostra que a constante dielétrica é uma função contínua das coordenadas que varia continuamente de ponto a ponto em qualquer cela unitária, e portanto é uma função da rede cristalina.

Definindo uma outra quantidade física  $\chi$  que é uma função da rede:

$$\chi = - (e^2 |\Psi|^2 / 2\pi m\nu^2) . \quad (11)$$

Assim pode-se chegar por meio de aproximação† a uma relação que envolve o vetor polarização e o vetor deslocamento elétrico:

$$4\pi P \approx \chi D . \quad (12)$$

Sendo a susceptibilidade elétrica uma função contínua e periódica das coordenadas, pode ser expressado como uma série de Fourier:

$$\chi = \sum_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}} \exp[-2\pi i (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})] . \quad (13)$$

Os coeficientes de Fourier da susceptibilidade são determinados como:

$$\chi_{\mathbf{G}} = (1/V) \int_{\text{cel}} \chi \exp[2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} , \quad (14)$$

onde a integração é feita sobre toda a cela da rede cristalina.

Substituindo (11) em (14), obtemos:

$$\chi_{\mathbf{G}} = (-e^2 \lambda^2 / mc^2 \pi V) \int_{\text{cel}} |\Psi|^2 \exp[2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} , \quad (15)$$

ou então:

$$\chi_{\mathbf{G}} = (-e^2 \lambda^2 / mc^2 \pi) F_{\mathbf{G}} / V , \quad (16)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação com  $k = 1/\lambda = 2\pi\nu$ ,  $F_{\mathbf{G}}$  é chamada de fator de estrutura da cela unitária de um determinado ponto da rede recíproca  $\mathbf{G}$ . Definido como uma série de Fourier:

$$F_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp[2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j] , \quad (17)$$

onde  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico posicionado em  $\mathbf{r}_j$ .

#### † APROXIMAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA

Sendo a susceptibilidade para a radiação-X da ordem de  $\chi$ , simbolizada por  $O(\chi) \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ , serão mantidas grandezas de  $O(\chi)$  e desprezaremos grandezas de  $O(\chi^2)$  frente a grandeza de  $O(1)$ . Esta aproximação é a usualmente usada na Teoria Dinâmica e será mantida neste trabalho.

## 00.2 EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA

Seguimos neste parágrafo, um tratamento baseado no desenvolvido por Laue em 1931 [17].

Os campos elétricos e magnéticos num meio obedecem as equações de Maxwell:

$$\partial \mathbf{B} / \partial t = -c \nabla \times \mathbf{E} , \quad (18.a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 , \quad (18.b)$$

$$\partial \mathbf{E} / \partial t + 4\pi \mathbf{J} = c \nabla \times \mathbf{H} , \quad (18.c)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 , \quad (18.d)$$

e as equações constitutivas do meio:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad \text{ou} \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} . \quad (19)$$

Essas quatro equações (18) formam a base para o entendimento do fenômeno do eletromagnetismo clássico. A equação da força de Lorentz e a equação de Newton somados com as equações de Maxwell nos dão uma descrição completa da interação da partícula carregada com o campo eletromagnético.

Vamos obter a equação fundamental da teoria dinâmica em termos do vetor deslocamento  $\mathbf{D}$ . Para isso, devemos tomar a equação de Maxwell (18.a), aplicando o rotacional em ambos os lados, e assumindo que  $\mu_0 = 1$ , assim teremos:

$$\partial(\nabla \times \mathbf{B}) / \partial t = -c \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) . \quad (20)$$

Pela definição de (19) e substituindo a equação de Maxwell (18.c) temos:

$$\partial^2 \mathbf{D} / \partial t^2 = -c^2 \nabla \times \nabla \times (\mathbf{D} - 4\pi \mathbf{P}) . \quad (21)$$

Utilizando a seguinte relação vetorial,

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{D} = \nabla^2 \mathbf{D} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{D}) ,$$



desde que  $\nabla \cdot \underline{D} = 0$ , e assumindo a aproximação (12), chega-se a uma nova relação:

$$\nabla^2 \underline{D} - (1/c^2) \partial^2 \underline{D} / \partial t^2 = \nabla \times \nabla \times (\chi \underline{D}) \quad (22)$$

Essa é uma equação que deve ser satisfeita para o campo  $\underline{D}$  em qualquer ponto do cristal.

A equação (22) admite soluções na forma de ondas de Bloch:

$$\underline{D} = \exp[2\pi i(\nu t - \underline{K}_0 \cdot \underline{r})] \sum_{\underline{G}} \underline{D}_{\underline{G}} \exp[-2\pi i \underline{G} \cdot \underline{r}] \quad (23)$$

onde  $\underline{G}$  é o vetor da rede recíproca e  $\underline{K}_0^*$  o vetor de onda no interior do cristal. Se  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$  e  $\underline{c}$  são vetores unitários da rede recíproca,  $\underline{G} = \underline{a}h + \underline{b}k + \underline{c}l$ , onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller da reflexão  $G$ . A soma em  $G$  que aparece no somatório é sobre todos os  $h$ 's,  $k$ 's e  $l$ 's. A expressão que relaciona o vetor da rede recíproca  $\underline{G}$  com a onda  $\underline{K}_0$  é:

$$\underline{K}_{\underline{G}} = \underline{K}_0 + \underline{G} \quad (24)$$

a que formalmente é análoga a lei de Bragg.

Sabemos que  $\underline{K}_{\underline{G}}$  difere de  $\underline{K}_0$  não somente em direção, mas também em módulo, sendo que a diferença é da  $O(\chi)$ .

Dessa forma podemos reescrever o vetor deslocamento da seguinte forma:

$$\underline{D} = \sum_{\underline{G}} \underline{D}_{\underline{G}} \exp[2\pi i(\nu t - \underline{K}_{\underline{G}} \cdot \underline{r})] \quad (25)$$

Desde que  $\chi$  é uma função da rede, podemos escrevê-lo como uma expansão em série de Fourier:

$$\chi = \sum_{\underline{H}} \chi_{\underline{H}} \exp[-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}] \quad (26)$$

onde  $\underline{H} = \underline{a}h + \underline{b}k + \underline{c}l$  são os outros pontos da rede recíproca, e a

---

\* No que segue usaremos sempre  $K$  (maiúsculos) para os vetores de onda internos ao cristal e  $k$  (minúsculos) para os vetores de onda fora do cristal (no vácuo).

somatório é feita sobre todos eles. Das equações (25) e (26), tem-se:

$$\begin{aligned} \chi_D &= \sum_H \sum_G \chi_H D_G \exp \left[ 2\pi i \left\{ \nu t - (K_G + H) \cdot r \right\} \right] \\ &= \sum_H \sum_G \chi_H D_G \exp \left[ 2\pi i (\nu t - K_{G+H} \cdot r) \right] \end{aligned} \quad (27)$$

Tomemos por conveniência um outro índice para o somatório,  $L=G+H$ , com isso podemos escrever (27) na seguinte forma:

$$\chi_D = \sum (\chi_D)_L \exp \left[ 2\pi i (\nu t - K_L \cdot r) \right], \quad (28)$$

$$\text{onde: } (\chi_D)_L = \sum_G \chi_{L-G} D_G \quad (29)$$

Substituindo (28) e (25) em (22) e levando em conta que  $D_G$  e  $K$  são independentes de  $r$  e  $t$ , teremos as seguintes relações:

$$\nabla D = -2\pi i K_G D, \quad (i)$$

$$\nabla^2 D = -4\pi k^2 D, \quad (ii)$$

$$\partial^2 D / \partial t^2 = -4\pi \nu^2 D, \quad (iii)$$

$$\nabla \times \nabla \times D = 4\pi \left[ K_L^2 D - K_L (K_L \cdot D) \right]. \quad (iv)$$

Definindo um vetor unitário  $n$  na direção de  $K_L$ , o termo entre colchete de (iv) pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\left[ K_L^2 D - K_L (K_L \cdot D) \right] = K_L^2 \left[ D - n(n \cdot D) \right]. \quad (v)$$

Como  $n \cdot D$  é a componente de  $D$  na direção de  $K_L$ , então  $D - n(n \cdot D)$  é a componente de  $D$  perpendicular a  $K_L$ , e aqui nós representaremos como  $D_{\perp(K_L)}$ .

Aplicando esse resultados na equação (24) e igualando todos os termos de Fourier sobre os dois lados da igualdade:

#### EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA

$$\left( K_L^2 - \nu^2 / c^2 \right) D_{\perp(K_L)} = K_L^2 \sum_G \chi_{L-G} D_{G(K_L)}, \quad (30.a)$$

onde  $D_{G|K_L}$ , é a componente de  $D_G$  na direção perpendicular a  $K_L$ . Esta equação nos dá as amplitudes de infinitos trens de ondas indexados por  $L$ , e descreve o campo dentro do cristal.

Reescrevendo a equação (32.a) sabendo que  $k = 1/\lambda = v/c$  (módulo dos vetores de onda no vácuo, i.e. fora do cristal), temos:

$$(K_L^2 - k^2) D_L = K_L^2 \sum_G \chi_{L-G} D_{G|K_L} \quad (30.b)$$

A equação anterior mostra que nenhuma onda pode viajar no cristal com velocidade igual a velocidade da luz, pois então ter-se-ia um campo de onda de amplitude infinita.

Ewald definiu uma quantidade  $\epsilon_L$  dado por:

$$|K_L| = k(1 + \epsilon_L) \quad (31)$$

e o chamou de erro de ressonância (Resonanzfehler), onde  $(1 + \epsilon_L)$  é o índice de refração do cristal,  $\epsilon_L$  é uma quantidade da  $O(\chi)$ , logo muito pequena comparado com 1. Sendo da ordem de  $10^{-5}$ ,  $\epsilon_L$  pode ser escrito da seguinte forma desprezando termos de  $O(\chi^2)$ :

$$(K_L^2 - k^2)/K_L^2 = 2\epsilon_L \quad (32)$$

Substituindo (32) em (30.b), Ewald obteve pela primeira vez a seguinte equação fundamental

$$D_L = (2\epsilon_L)^{-1} \sum_G \chi_{L-G} D_{G|K_L} \quad (33)$$

Para algumas ondas, no nosso caso para a radiação-x,  $\epsilon_L$  é da ordem de  $10^{-5}$  ou menor, pois  $|K_L|$  é da ordem de  $k$ , ou melhor dizendo, o extremo do vetor de onda  $K_L$  está próximo da esfera de Ewald, e esta diferença de onda  $K_L$  para  $k$  é dada por  $|K_L| - k = k\epsilon_L$ .

Da teoria cinemática, na figura 1 os pontos da rede recíproca estão exatamente sobre a esfera de raio  $k = 1/\lambda$ , como no vetor de onda no vácuo. Onde o ponto O corresponde a origem da coordenada, e H (reflexão  $(hk\ell)$ ) outro ponto que toca a esfera.

A partir desse parágrafo, faremos uma mudança no tratamento, trocaremos o vetor deslocamento elétrico  $D$  pelo vetor campo

elétrico  $\underline{E}$ . Pelos cálculos numéricos dos parâmetros da teoria dinâmica, a diferença ao se trocar  $\underline{D}$  por  $\underline{E}$  é um valor da ordem não muito superior a  $10^{-3}\%$  [18]. De acordo com Miyake e Ohtsuki [19], essa troca é uma nova forma de se escrever a equação fundamental da teoria dinâmica em termos do campo elétrico. Com pequenas

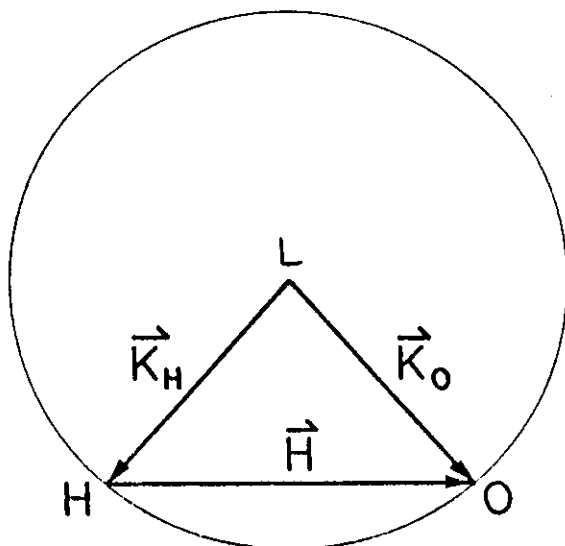


Fig.1 Esfera de reflexão no espaço recíproco  
manipulações matemáticas essa equação é obtida valendo-se das duas equações de Maxwell (18.a) e (18.c):

$$(\kappa_L^2 - k^2)E_L = k^2 \sum_{\sigma} \chi_{L-\sigma} E_{\sigma} , \quad (34)$$

onde  $E_{\sigma}$  são os termos de Fourier do vetor campo elétrico  $\underline{E}(\underline{r})$ .

Definindo  $E_{\sigma\sigma}$  e  $E_{\pi\sigma}$  como componentes de polarização  $\sigma$  e  $\pi$  respectivamente, o campo  $E_{\sigma}$  é escrito da forma:

$$\underline{E}_{\sigma} = E_{\sigma\sigma} \hat{\sigma}_{\sigma} + E_{\pi\sigma} \hat{\pi}_{\sigma} , \quad (35)$$

onde  $\hat{\sigma}_{\sigma}$ ,  $\hat{\pi}_{\sigma}$  e  $\underline{K}_{\sigma}$  são vetores mutuamente ortogonais, ou seja:

$$\hat{\sigma}_{\sigma} = \underline{K}_{\sigma} \times \hat{\pi}_{\sigma} . \quad (36)$$

As equações escalares para os dois estados de polarização  $\sigma$  e  $\pi$  utilizando-se de (35), (36), (32) e da aproximação fundamental da Teoria Dinâmica, são obtidos a partir da equação (34):

$$2\varepsilon_L E_{\sigma L} - \sum_{\sigma} \chi_{L-\sigma} \left\{ (\hat{\sigma}_L \cdot \hat{\sigma}_\sigma) E_{\sigma\sigma} + (\hat{\sigma}_L \cdot \hat{\pi}_\sigma) E_{\pi\sigma} \right\} = 0, \quad (37.a)$$

$$2\varepsilon_L E_{\pi L} - \sum_{\sigma} \chi_{L-\sigma} \left\{ (\hat{\pi}_L \cdot \hat{\sigma}_\sigma) E_{\sigma\sigma} + (\hat{\pi}_L \cdot \hat{\pi}_\sigma) E_{\pi\sigma} \right\} = 0. \quad (37.b)$$

$$\text{onde: } \varepsilon_L = (K_L^2 - k^2)/k^2 \quad (37.c)$$

Logo, para o caso geral de N-feixes obteremos 2N equações escalares lineares para o campo elétrico, sendo N equações para cada estado de polarização. Essas equações podem ser escritas numa forma matricial do tipo:

$$\Phi E = 0, \quad (38)$$

onde  $\Phi$  é uma matriz complexa conhecida como "matriz susceptibilidade", e os E são os autovetores:

$$E = \left[ E_{\sigma\sigma}, E_{\pi\sigma}, E_{\sigma\sigma}, E_{\pi\sigma}, \dots, E_{\sigma\sigma_{N-1}}, E_{\pi\sigma_{N-1}}, \dots, E_{\sigma\sigma_N}, E_{\pi\sigma_N} \right] \quad (39)$$

Para que (38) tenha solução não trivial, o determinante formado pelos coeficientes do campo elétrico deve ser nulo, ou seja:

$$|\Phi| = 0. \quad (40)$$

Esta equação é conhecida como "equação secular" ou relação de dispersão; sua parte real define no espaço de momentos (espaço recíproco) a "superfície de dispersão", e a parte imaginária dos autovalores é proporcional aos coeficientes de absorção.

### 00.3 SUPERFÍCIE DE DISPERSÃO PARA O CASO DE DOIS FEIXES

Escrevendo o sistema de equação (37.a) e (37.b) para as duas ondas  $\underline{K}_H = \underline{K}_O$ , onde O e H são dois pontos da rede recíproca, teremos as seguintes equações para os dois estados de polarização:

$$(\chi_O - 2\varepsilon_O) E_O + \chi_{-H} C E_H = 0, \quad (41.a)$$

$$C \chi_H E_O + (\chi_O - 2\varepsilon_H) E_H = 0, \quad (41.b)$$

onde  $C = 1$  para o estado de polarização  $\sigma$  e  $C = \hat{\pi}_O \cdot \hat{\pi}_H = \cos 2\theta_H$  para o estado de polarização  $\pi$ .

Escrevendo o determinante do sistema como sendo zero.

$$\Delta = \begin{vmatrix} \chi_O - 2\varepsilon_O & C \chi_{-H} \\ C \chi_H & \chi_O - 2\varepsilon_H \end{vmatrix} = 0, \quad (42)$$

a parte real dessa equação para cada um dos valores de C nos dá a equação de uma superfície de dispersão no espaço recíproco. Esta superfície é composta de dois hiperbolóides de revolução, quando tomamos o eixo de giro OH, onde O e H são pontos da rede recíproca. A secção dessa superfície é mostrada na figura 2.

Assim podemos reescrever a superfície de dispersão numa forma mais geral,

$$(\chi_O - 2\varepsilon_O)(\chi_O - \varepsilon_H) = C^2 \chi_H \chi_{-H}. \quad (43)$$

Na figura 2, o ponto O e H dista de Q de  $k(1 + \chi_O/2)$ , a distância do ponto A a Q é extremamente menor (da ordem de  $\chi_O k$ ), comparada com a distância de Q aos pontos O e H. A quantidade  $\chi_O$  é sempre negativo, logo  $k(1 + \chi_O/2)$  é o raio da esfera menor e o índice médio de refração é  $n = K/k = 1 + \chi_O/2$ , L é chamado por Ewald de ponto de Laue.  $k = 1/\lambda$  é a distância do ponto L ao ponto O.

As distâncias perpendiculares do ponto A da frente de onda  $T_O$  e da frente de onda  $T_H$  são definidos aqui de  $\xi_O$  e  $\xi_H$  respectivamente, e serão obtidos logo mais.

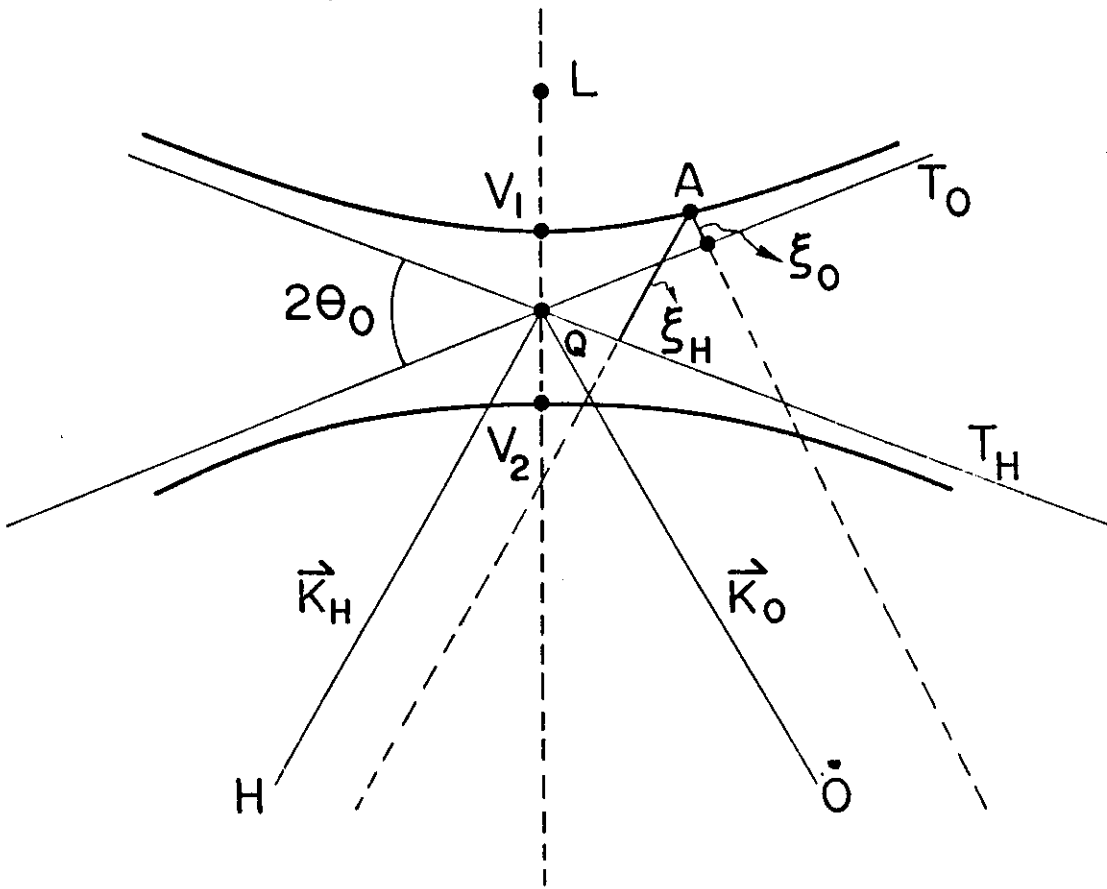


Fig.2 Superfície de dispersão para dois nós da rede recíproca O e H.

Pela definição do erro de ressonância dada em (31) temos que a distância AO e AH são dadas por:  $|\vec{K}_O| = k(1+\epsilon_O)$  e  $|\vec{K}_H| = k(1+\epsilon_H)$ . Assim temos que as distâncias da frente de onda incidente e difratada  $T_O$  e  $T_H$  ao ponto A são obtidos:

$$\xi_O = AO - T_O O = k(1+\epsilon_O) - k(1+\chi_O/2) = k/2(2\epsilon_O - \chi_O) , \quad (44.a)$$

$$\xi_H = AH - T_H H = k(1+\epsilon_H) - k(1+\chi_H/2) = k/2(2\epsilon_H - \chi_H) , \quad (44.b)$$

logo a equação (43) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\xi_O \xi_H = (k^2/4) C^2 \chi_H \chi_{-H} . \quad (45)$$

Esta equação descreve a equação de dispersão para os dois estados de polarização, portanto teremos quatro ramos, dois ramos para cada estado de polarização.

#### 10.4 INTENSIDADE DIFRATADA A PARTIR DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO NA SUPERFÍCIE DE ENTRADA E NA SUPERFÍCIE DE SAÍDA

Para que possamos obter a intensidade relativa, devemos ter em mente a condição de continuidade entre o campo elétrico e o campo magnético na teoria eletromagnética clássica. Essas duas condições são: i) a componente normal do vetor indução elétrica  $\mathbf{D}$  é contínua, e ii) a componente tangencial do vetor campo elétrico  $\mathbf{E}$  é contínua ao passar de um meio ao outro.

A continuidade tangencial do campo elétrico dentro e fora do cristal, é dado por:

$$E^{(i)}(\text{dentro}) = E'(\text{fora}) \quad (46)$$

A forma geral para o campo elétrico do feixe incidente e do feixe difratado no interior do cristal supondo que o campo elétrico possui  $p$  modos de propagação da onda, é definida como:

$$E_o^{(i)}(\mathbf{r}, t) = \exp[i\omega_o t] \sum_{l=1}^p E_o^{(l)} \exp[-2\pi i (\mathbf{K}_o^{(l)} \cdot \mathbf{r})] \quad (47.a)$$

$$E_o^{(i)}(\mathbf{r}, t) = \exp[i\omega_o t] \sum_{l=1}^p E_o^{(l)} \exp[-2\pi i (\mathbf{K}_o^{(l)} \cdot \mathbf{r})] \quad (47.b)$$

Então a condição de contorno para o campo elétrico na superfície superior do cristal pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_o^{(i)}(\mathbf{r}, t) = E_o'(\mathbf{r}, t) \quad (48.a)$$

$$E_o^{(i)}(\mathbf{r}, t) = E_o'(\mathbf{r}, t) \quad (48.b)$$

onde  $E_o'(\mathbf{r}, t)$  e  $E_o'(\mathbf{r}, t)$  são os campos elétricos fora do cristal para o feixe incidente e difratado, respectivamente.

Vamos assumir que uma onda incidente  $\mathbf{k}_o$  fora do cristal, excita uma outra onda  $\mathbf{K}_o$  no interior do cristal, e impor que a velocidade de fase das duas ondas paralelas à superfície devam ser



as mesmas. Ou seja, as componentes paralelas das duas ondas  $k_o$  e  $\underline{k}_o$  devem ser iguais.

Na figura 3, SC é a superfície do cristal,  $\underline{n}$  é o vetor normal a mesma que determina os pontos P e U ou pontos de enlace da superfície de dispersão (chamado por von Laue [17] de ponto de excitação ou "tie point", indicando a posição em que a onda incidente excita a superfície de dispersão). A distância entre o ponto E e os pontos O e U é proporcional a  $\delta$  (chamado por Ewald de fator de acomodação (Anpassung) [20]), e é expresso por:

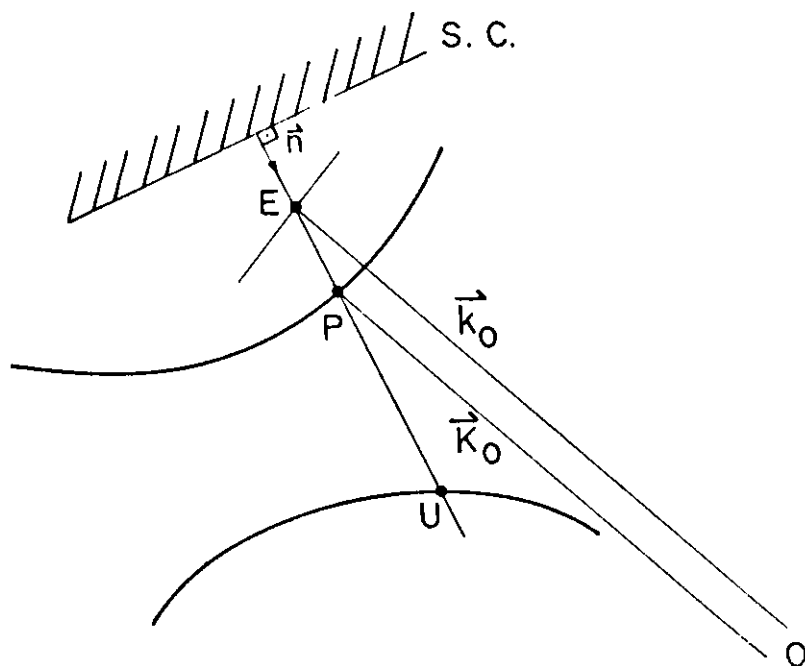


Fig.3 Definição dos pontos de excitação: P e U.

$$EP = k\delta_P \underline{n}$$

$$EU = k\delta_U \underline{n}$$

Por exemplo, a condição de continuidade do vetor de onda incidente é então escrita da seguinte forma:

$$\underline{K}_o = \underline{k}_o - \underline{EP} = \underline{k}_o - k\delta_P \underline{n}, \quad (49)$$

onde  $\underline{n}$  é o vetor normal à superfície do cristal e  $\underline{K}_o$  é o vetor da onda excitada pela onda incidente  $\underline{k}_o$ . Substituindo essa

condição para a condição de continuidade do vetor de onda difratada, teremos:

$$\underline{k}_o = \underline{k}_o + \underline{G} = k_o + \underline{G} - \delta_p k n . \quad (50)$$

Para um caso simétrico Bragg e para um estado de polarização da onda, a onda incidente excita dois pontos da superfície de dispersão P e U como mostra na figura 4. Os modos de propagação da onda de P serão excluídos nos cálculos, portanto, somente dois modos de propagação da onda serão permitidos para um único ponto de excitação U.

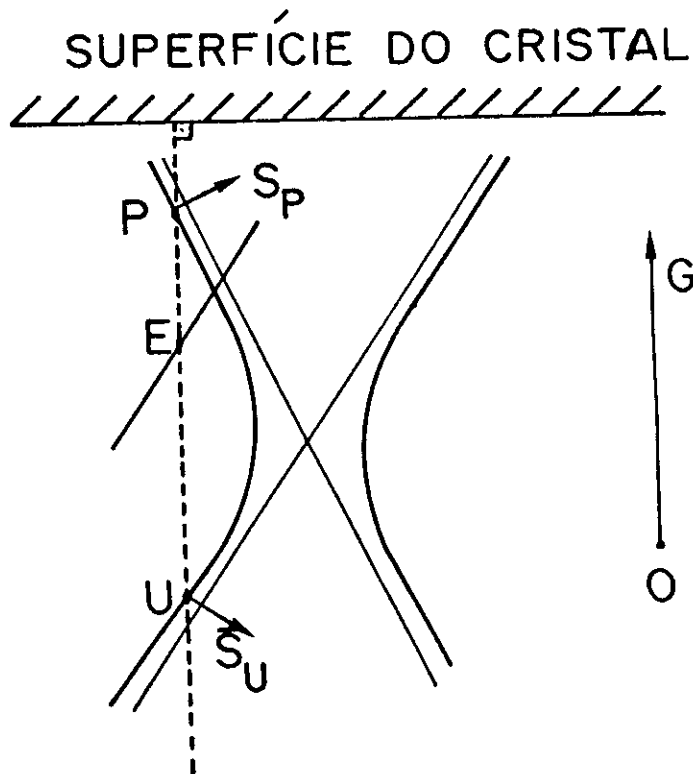


Fig.4 Pontos de excitação para um caso Bragg.

A expressão do campo elétrico incidente dentro do meio cristalino, para o estado de polarização  $\sigma$  e utilizando-se das relações (49) e (50) para os dois modos de propagação (1 e 2), fica:

$$E_{oo}^{(i)} = \exp[i\omega_o t - 2\pi i k_o \cdot r] \left\{ E_{oo}^{(1)} \exp[2\pi i \delta_1 n \cdot r] + E_{oo}^{(2)} \exp[2\pi i \delta_2 n \cdot r] \right\} \quad (51.a)$$

e para o feixe difratado:

$$E'_{\sigma\sigma} = \exp\left[i\omega_0 t - 2\pi i(k_0 + Q) \cdot r\right] \left\{ X_{\sigma\sigma}^{(1)} E_{\sigma\sigma}^{(1)} \exp[2\pi i\delta_1 n \cdot r] + X_{\sigma\sigma}^{(2)} E_{\sigma\sigma}^{(2)} \exp[2\pi i\delta_2 n \cdot r] \right\}, \quad (51.b)$$

$$\text{onde: } X_{\sigma\sigma}^{(1)} = E_{\sigma\sigma}^{(1)} / E_{\sigma\sigma}^{(1)}, \quad X_{\sigma\sigma}^{(2)} = E_{\sigma\sigma}^{(2)} / E_{\sigma\sigma}^{(2)}. \quad (51.c)$$

Estudaremos o caso de um cristal de superfícies paralelas, colocando inicialmente condições de contorno na superfície superior ou de entrada do cristal ( $n \cdot r = 0$ ). O campo elétrico incidente fora do cristal para os 2 modos de propagação, verifica:

$$E'_{\sigma\sigma} = E'_{\sigma\sigma}^{(1)} + E'_{\sigma\sigma}^{(2)}, \quad (52.a)$$

e para o campo elétrico difratado, temos:

$$E'_{\sigma\sigma} = \exp\left[i\omega t - 2\pi i(k_0 + Q) \cdot r\right] \left\{ X_{\sigma\sigma}^{(1)} E_{\sigma\sigma}^{(1)} + X_{\sigma\sigma}^{(2)} E_{\sigma\sigma}^{(2)} \right\}. \quad (52.b)$$

A razão de intensidade difratada é proporcional à razão da amplitude do campo elétrico.

$$\frac{I_{\sigma}}{I_0} = \left| \frac{E'_{\sigma\sigma}}{E_{\sigma\sigma}} \right|^2. \quad (53)$$

Para que encontremos a intensidade difratada, é necessário impor mais uma condição de contorno adicional que permita expressar as grandezas  $E_{\sigma\sigma}^{(1)}$  e  $E_{\sigma\sigma}^{(2)}$  em função da amplitude  $E'_{\sigma\sigma}$ . Para esse propósito colocaremos mais uma condição na superfície de saída ( $n \cdot r = T$ ) usando o fato de que o cristal é de superfícies paralelas com espessura  $T$ .

O campo elétrico difratado dentro deve ser nulo na superfície de saída, ou seja  $E_{\sigma\sigma}^{(i)} = 0$ , com o auxílio da equação (51.b), teremos:

$$X_{\sigma\sigma}^{(1)} E_{\sigma\sigma}^{(1)} C_1 + X_{\sigma\sigma}^{(2)} E_{\sigma\sigma}^{(2)} C_2 = 0, \quad (54)$$

onde:

$$C_1 = \exp[-i\phi_1 T], \quad C_2 = \exp[-i\phi_2 T],$$

$$\phi_1 = 2\pi k T \delta_1 \quad \text{e} \quad \phi_2 = 2\pi k T \delta_2.$$

Devemos distinguir agora dois casos possíveis quando uma onda incidente  $\underline{k}_0$  incide na superfície do cristal de faces paralelas.

Consideremos os vetores de onda  $\underline{K}_0$  e  $\underline{K}_H$  no interior do cristal provocados pela onda incidente  $\underline{k}_0$ . A priori, não sabemos qual é a direção dos vetores de onda após a penetração do vetor de onda incidente. Os prolongamentos dos vetores de onda  $\underline{K}_0$  e  $\underline{K}_H$  são:  $\underline{k}_H^r$ ,  $\underline{k}_0^r$ ,  $\underline{k}_0^t$ , e  $\underline{k}_H^t$ . Eles possuem módulos iguais ao do vetor de onda incidente  $k_0 = 1/\lambda$ , pois estão no vácuo. Pela direção em que essas ondas se propagam, nós podemos distingui-los em dois casos distintos: Caso I, ambos  $\underline{K}_0$  e  $\underline{K}_H$  são direcionados para o lado inferior do cristal, denominado um caso de transmissão, que Ewald chamou como um caso de Laue, como mostra a figura 5.a; Caso II,  $\underline{K}_H$  é dirigido para o lado superior do cristal, denominado de reflexão, ou caso Bragg como mostra a figura 5.b. Neste trabalho nos interessa somente o caso Bragg.

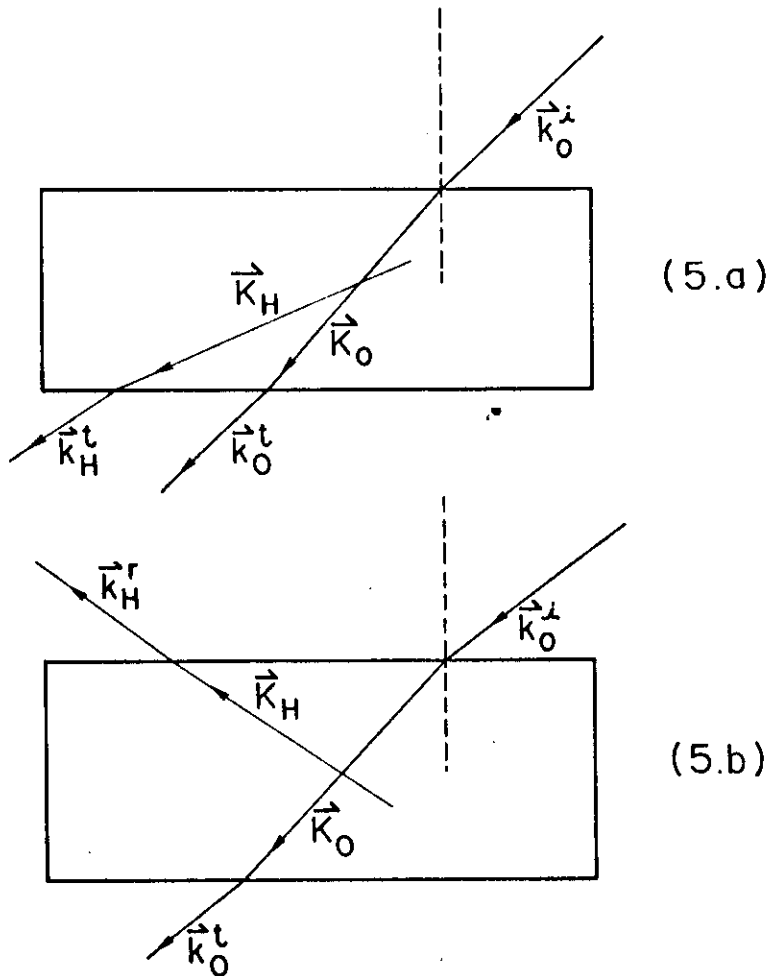


Fig.5 a)Caso I (transmissão), b)Caso II (reflexão).

Substituindo (54) em (52.a), explicitando  $E_{\sigma\sigma}^{(1)}$  e  $E_{\sigma\sigma}^{(2)}$  em função de  $E_{\sigma\sigma}$ , e logo em seguida substituindo o resultado em (52.b), teremos  $E_{\sigma\sigma}$  em função de  $E_{\sigma\sigma}$

$$E_{\sigma\sigma}' = e^{[i\omega t - 2\pi i(k_0 + G) \cdot r]} E_{\sigma\sigma}' (C_1 - C_2) X_{\sigma\sigma}^{(1)} X_{\sigma\sigma}^{(2)} / \left[ X_{\sigma\sigma}^{(1)} C_1 - X_{\sigma\sigma}^{(2)} C_2 \right] \quad (55)$$

Assim, se obtem a expressão da intensidade difratada,

$$\frac{I_{\sigma\sigma}'}{I_0} = \left| \frac{E_{\sigma\sigma}'}{E_{\sigma\sigma}} \right|^2 = \left| \frac{(C_1 - C_2) X_{\sigma\sigma}^{(1)} X_{\sigma\sigma}^{(2)}}{X_{\sigma\sigma}^{(1)} C_1 - X_{\sigma\sigma}^{(2)} C_2} \right|^2 \quad (56)$$

Essa expressão coincide com a que foi previamente obtida por Zachariasen [21]

Retornaremos a essa expressão no próximo parágrafo no que vamos encontrar as expressões dos autovalores para um caso de três-feixes.

## 11.5 DIFRAÇÃO PARA UM CASO DE DOIS-FEIXES PRÓXIMO A UM PONTO DE TRÊS-FEIXES

Nesse capítulo estaremos interessados em determinar os autovalores e os autovetores e logo em seguida substituí-los na expressão da intensidade.

Reescrevemos as equações (37) para um caso geral de três-feixes, definindo:

O - feixe incidente

G - feixe primário

H - feixe secundário,

chega-se a um sistema de seis equações escalares e lineares para as amplitudes do campo, e de acordo com Chang [15.i], escrevemos:

$$2\xi_O E_{OO} + P_\sigma \chi_G^- E_{OG} + d_2 \chi_H^- E_{OH} = 0, \quad (a)$$

$$2\xi_O E_{OO} + P_\pi \chi_G^- E_{\pi G} + d_1 \chi_H^- E_{OH} + d_3 \chi_H^- E_{\pi H} = 0, \quad (b)$$

$$P_\sigma \chi_G E_{OO} + 2\xi_G E_{OG} + d_2 \chi_{G-H} E_{OH} = 0, \quad (c) \quad (57)$$

$$P_\pi \chi_G E_{\pi O} + 2\xi_G E_{\pi G} + d_4 \chi_{G-H} E_{\pi H} + d_5 \chi_{G-H} E_{\pi H} = 0, \quad (d)$$

$$d_2 \chi_H E_{OO} + d_1 \chi_H E_{\pi O} + d_2 \chi_{H-G} E_{OH} + d_4 \chi_{H-G} E_{\pi G} + 2\xi_H E_{OH} = 0 \quad (e)$$

$$d_3 \chi_H E_{\pi O} + d_5 \chi_{H-G} E_{\pi G} + 2\xi_H E_{\pi H} = 0 \quad (f)$$

Da figura (6), obtém-se as seguintes relações para as polarizações contida em (57),

$$P_\sigma = \hat{\sigma}_O \cdot \hat{\sigma}_G = 1,$$

$$P_\pi = \hat{\pi}_O \cdot \hat{\pi}_G = \cos 2\theta_G,$$

$$d_2 = \hat{\sigma}_O \cdot \hat{\sigma}_H = \hat{\sigma}_G \cdot \hat{\sigma}_H = \cos \Psi, \quad (58)$$

$$d_1 = \hat{\pi}_O \cdot \hat{\sigma}_H = -\sin \Psi \sin (\theta_G - \alpha),$$

$$d_3 = \hat{\pi}_O \cdot \hat{\pi}_H = \cos(\theta_G - \alpha) ,$$

$$d_4 = \hat{\pi}_G \cdot \hat{\sigma}_H = \sin \Psi \sin(\theta_G + \alpha) ,$$

$$d_5 = \hat{\pi}_G \cdot \hat{\pi}_H = \cos(\theta_G + \alpha) ,$$

$$\hat{\sigma}_O \cdot \hat{\pi}_H = \hat{\sigma}_G \cdot \hat{\pi}_H = \hat{\sigma}_O \cdot \hat{\pi}_O = \hat{\pi}_O \cdot \hat{\sigma}_O = 0 .$$

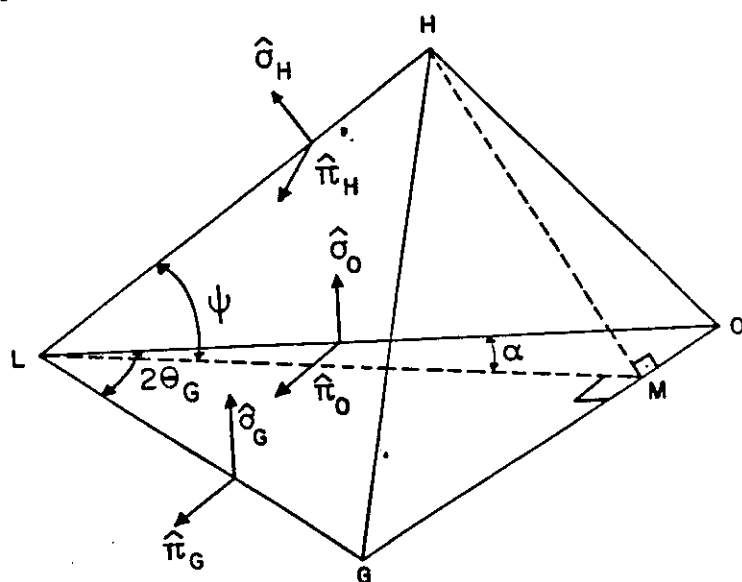


Fig.6 Vetores polarização para um caso de difração de três-feixes.

A partir de agora no nosso desenvolvimento, vamos usar a aproximação feita por Chang [15.i] após eliminar  $E_{\sigma H}$  e  $E_{\pi H}$  nas equações (57):

$$E_{\sigma O} \left[ z\xi_O - (d_2^2 \chi_H^2 - \chi_H^2) / z\xi_H \right] + E_{\sigma G} \left[ P_{\sigma} \chi_G^2 - (d_2^2 \chi_H^2 - \chi_{H-G}^2) / z\xi_H \right] = 0 , \quad (59.a)$$

$$E_{\sigma O} \left[ P_{\sigma} \chi_G^2 - d_2^2 \chi_{H-G}^2 \chi_H^2 / z\xi_H \right] + E_{\sigma G} \left[ z\xi_G - d_2^2 \chi_{G-H}^2 \chi_{H-G}^2 / z\xi_H \right] = 0 . \quad (59.b)$$

Analogamente obtêm-se expressões aproximadas similares para  $E_{\pi O}$  e  $E_{\pi G}$  (Chang [15.i]).

Consideramos a situação onde a reflexão H entra como uma perturbação para um caso de dois-feixes, ou seja, a reflexão G é satisfeita e a H é quase satisfeita [14.a]. Isso acontece se o ponto H se encontra a uma pequena distância da esfera de Ewald mas muito maior que o G. Então neste caso,  $\xi_H$  é muito maior que  $\xi_O$  e

$\xi_o$ .  
Chegamos a um sistema de duas equações de autovalores e autovetores a serem determinados. Para que (59) tenha soluções não triviais, anulamos o seu determinante, obtendo:

$$4\xi_o\xi_G - \chi_G^-\chi_G - \alpha_o \left( \chi_H^-\chi_H\xi_G + \chi_{G-H}\chi_{H-G}\xi_o \right) + \alpha_o/2 \left( \chi_H^-\chi_{H-G}\chi_G + \chi_{G-H}\chi_H\chi_G^- \right) \quad (60.a)$$

onde chamamos:

$$\alpha_o = d_2^2/\xi_H \quad (60.b)$$

e usamos o fato de que  $P_o = 1$ .

Essa é a equação de dispersão modificada para um caso de dois-feixes quando um terceiro está perto mas não exatamente na condição de difração. Os termos  $(\chi_H^-\chi_{H-G}\chi_G + \chi_{G-H}\chi_H\chi_G^-)$  são os tripletos dos fatores de estrutura que possuem fase invariante. Posteriormente tornaremos a discuti-las, pois sua expressão aparecerá novamente ao determinar-mos a expressão da intensidade integrada.

O próximo passo é determinar os autovalores  $\xi_o$  e  $\xi_G$  da equação de dispersão (60). Para tanto, primeiramente devemos encontrar uma outra relação entre esses autovalores  $\xi_o$  e  $\xi_G$ .

Usaremos a geometria de dois-feixes O e G, para determinar os vetores de onda  $\underline{K}_O$  e  $\underline{K}_G$  dentro do cristal. Na figura 7, A, T e La são: ponto de entrada da frente de onda incidente LaA, ponto de excitação e ponto de Laue, respectivamente, logo:

$$\underline{K}_G = \underline{IG} = \underline{IA} + \underline{AG} = \underline{AG} - k \delta \underline{n} \quad ,$$

$$\underline{K}_O = \underline{IQ} = \underline{IA} + \underline{AQ} = \underline{AQ} - k \delta \underline{n} \quad ,$$

$$\text{onde: } \underline{AG} = \underline{AM} + \underline{MG} \approx k - \text{LaA} \sin 2\theta \quad ,$$

$$\underline{AQ} = k \quad ,$$

$$\text{LaA} = k\Delta\theta \quad ,$$

logo, vem:

$$\begin{aligned} K_G^2 &= AG^2 + k^2\delta^2 - 2AG \cdot nk\delta \\ &= k^2 - 2k^2\Delta\theta \sin 2\theta + k^2\Delta\theta^2 \sin^2 2\theta + k^2\delta^2 \\ &\quad - 2k^2\delta\gamma_G + 2k^2\delta\Delta\theta\gamma_G \sin 2\theta \quad , \end{aligned}$$



$$K_o^z = AO^2 - k\delta\gamma_o AO + k^2\delta^2 = k^2 - k^2\delta\gamma_o + k^2\delta^2$$

onde:  $\gamma_o = \underline{AQ} \cdot \underline{n} / AO$ ,  $\gamma_g = \underline{AG} \cdot \underline{n} / AG$

Utilizando as definições (44) e (32) e a aproximação de

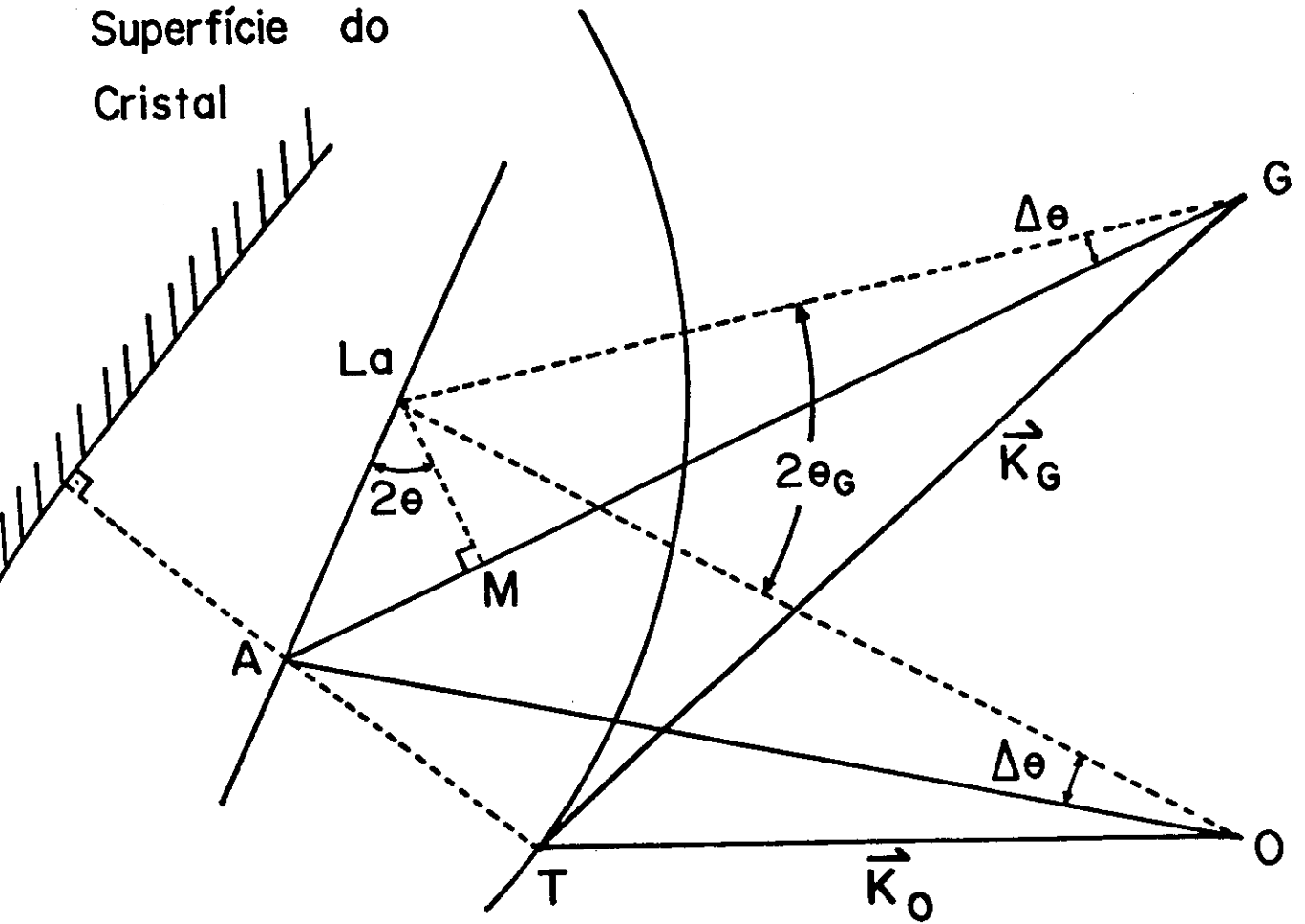


Fig.7 Relação geométrica entre  $\Delta\theta$  e os vetores de onda  $\vec{K}_g$  e  $\vec{K}_o$ .

primeira ordem, tem-se:

$$2\xi_o = \chi_o - (K_o^2 - k^2)/k^2 = \chi_o + 2\Delta\theta \operatorname{sen} 2\theta + 2\delta\gamma_o, \quad (61)$$

$$2\xi_o = \chi_o - (K_o^2 - k^2)/k^2 = \chi_o + 2\delta\gamma_o. \quad (62)$$

Eliminando  $\delta$ , e substituindo (62) em (61), teremos:

$$\xi_o = (1-\gamma_o/\gamma_o)\chi_o/2 + \Delta\theta \operatorname{sen} 2\theta + \xi_o \gamma_o/\gamma_o, \quad (63)$$

$$\text{definindo } \beta = (1-\gamma_o/\gamma_o)\chi_o/2 + \Delta\theta \operatorname{sen} 2\theta, \quad (64)$$

$$\text{vem, } \xi_o = \beta + \xi_o \gamma_o/\gamma_o. \quad (65)$$

Definindo a susceptibilidade generalizada da seguinte forma:

$$\chi_{GO,HO} = \chi_o - (\alpha_o/2)\chi_{G-H}\chi_H, \quad (66.a)$$

$$\chi_{OG,OH} = \chi_o - (\alpha_o/2)\chi_H^-\chi_{H-G}. \quad (66.b)$$

e substituindo (65) e (66) em (60), deparamos com uma equação de segunda ordem em  $\xi_o$ ,

$$\xi_o^2 + \xi_o (\gamma_o/\gamma_o) \left[ \beta - (\alpha_o/4) (\gamma_o/\gamma_o) \chi_H^-\chi_H - (\alpha_o/4) \chi_{G-H}\chi_{H-G} \right] \quad (67)$$

$$- (1/4) (\gamma_o/\gamma_o) \left[ \alpha_o \chi_H^-\chi_H \beta - (\alpha_o^2/4) \chi_{G-H}\chi_{H-G}\chi_H^-\chi_H + \chi_{GO,HO}\chi_{OG,OH} \right] = 0.$$

Essa equação nos fornece duas soluções para  $\xi_o$ , uma para cada modo de propagação da onda,

$$\xi_o^{(1)} = (1/2) \left[ Z - \sqrt{Z^2 + q} \right] + (\alpha_o/4) \chi_H^-\chi_H, \quad (68.a)$$

$$\xi_o^{(2)} = (1/2) \left[ Z + \sqrt{Z^2 + q} \right] + (\alpha_o/4) \chi_H^-\chi_H, \quad (68.b)$$

$$\text{onde } Z = - (\gamma_o/\gamma_o) \left[ \beta + (\gamma_o/\gamma_o) (\alpha_o/4) \chi_H^-\chi_H - (\alpha_o/4) \chi_{H-G}\chi_{G-H} \right],$$

$$q = (\gamma_o/\gamma_o) \chi_{GO,HO}\chi_{OG,OH}$$

Por intermédio de (70.a), que nos fornece a relação de amplitude do campo elétrico, substituindo (79) em (56.c), teremos:

$$X_{00}^{(1)} = E_{00}^{(1)} / E_{00}^{(1)} = \left[ -Z - \sqrt{Z^2 + q} \right] / \chi_{00,0H}^{\sigma} , \quad (69.a)$$

$$X_{00}^{(2)} = E_{00}^{(2)} / E_{00}^{(2)} = \left[ -Z + \sqrt{Z^2 + q} \right] / \chi_{00,0H}^{\sigma} . \quad (69.b)$$

Substituindo  $X_{00}^{(1)}$  e  $X_{00}^{(2)}$  na equação (56), temos que a expressão da intensidade será então:

$$I_G / I_0 = (1/R) b^2 |\chi_{00,0H}^{\sigma}|^2 \left[ \sinh^2(aw) + \sin^2(av) \right] , \quad (70)$$

onde:  $b = \gamma_0 / \gamma_G$  ,

$$R = |q+Z^2| + A_1 \sinh^2(aw) + 1/2 \sqrt{|A_1^2 - |q^2|} |\sinh|2aw| -$$

$$- A_2 \sin^2 av + 1/2 \sqrt{|A_2^2 - |q^2|} |\sin|2av| ,$$

sendo:  $A_1 = |q+Z^2| + |Z|^2$  ,  $|Z^2+q|^{1/2} = v+iv$  ,

$$A_2 = |q+Z^2| - |Z|^2$$

$$\text{e } a = \pi kT / \gamma_0 .$$

Essa expressão foi obtida por Zachariasen [21] para uma reflexão tipo Bragg de dois-feixes. Nos próximos capítulos utilizaremos essa expressão para aplicá-la num cristal espesso de superfícies paralelas.

## 10.6 INTENSIDADE INTEGRADA PARA CRISTAIS ESPESSOS

Os únicos termos na equação (70) que sofrem um aumento muito grande no seu valor comparados com outros termos, quando tratamos de cristais razoavelmente espessos, são:  $\sinh^2(aw)$  e  $\sinh |2aw|$ . Dessa maneira, a equação para a razão de intensidade é reduzida,

$$I_G/I_0 = b^2 |\chi_{GO,HO}|^2 / \left[ |q+Z^2| + |Z|^2 + \sqrt{(|q+Z^2| + |Z|^2)^2 - |q|^2} \right] \quad (71)$$

Obteremos com isso duas expressões para a intensidade integrada; uma delas leva em consideração um caso de difração de três-feixes fracos e de três-feixes fortes.

Pela definição da intensidade integrada:

$$R_G^\theta = \int (1/|b|) (I_G/I_0) d(\Delta\theta) \quad (72)$$

obtemos:

$$R_G^\theta = \left[ Na \sqrt{\text{Re}(\chi_{GO,HO} \chi_{OG,OH})} \right] / \sqrt{|b|} \sin 2\theta \int (L - \sqrt{L^2 - 1}) d\rho \quad (73)$$

onde:

$$Na = |\chi_{GO,HO}|^2 / |\chi_{GO,HO} \chi_{OG,OH}| \quad ,$$

$$L = \left\{ \rho^2 + g_0^2 + \sqrt{(\rho^2 - g_0^2 - 1)^2 + (2\rho g_0 - m_0)^2} \right\} / \sqrt{1 + m_0^2} \quad ,$$

$$\rho = Z_r/M \quad , \quad g_0 = Z_i/M \quad ,$$

$$m_0 = \text{Im} \left\{ \chi_{GO,HO} \chi_{OG,OH} \right\} / \text{Re} \left\{ \chi_{GO,HO} \chi_{OG,OH} \right\} \quad ,$$

$$M = \sqrt{|b|} \sqrt{\text{Re}(\chi_{GO,HO} \chi_{OG,OH})} \quad .$$

Para um caso de difração de três-feixes fracos,  $g_0 \gg 1$  e  $g_0 \gg m_0$ , ou seja:

$Z_i \gg \sqrt{|b|} \sqrt{\text{Re}(\chi_{GO,HO} \chi_{OG,OH})}$ . Dessa forma a intensidade é dada por:

$$R_{\sigma}^{\theta} = \frac{\pi Na (1+m_{\sigma}^2)}{4\sqrt{|b|} |g_{\sigma}| \sin 2\theta} \left[ \text{Re}(\chi_{\sigma\sigma,HO} \chi_{\sigma\sigma,OH}) \right]^2 \quad (74)$$

Para um caso de difração de três-feixes fortes,  $m_{\sigma} \ll 1$  e

$$g_{\sigma} < 1, \text{ ou seja: } Z_r < \sqrt{|b|} \sqrt{\text{Re}(\chi_{\sigma\sigma,HO} \chi_{\sigma\sigma,OH})}.$$

Dessa forma a intensidade integrada fica dada por:

$$R_{\sigma}^{\theta} = \frac{8 Na}{3\sqrt{|b|} \sin 2\theta} \frac{\sqrt{\text{Re}(\chi_{\sigma\sigma,HO} \chi_{\sigma\sigma,OH})}}{\sqrt{1+m_{\sigma}^2}} \quad (75)$$

Essas duas expressões, (74) e (75) foram obtidas por Juretschke [14] elas dão uma explicação analítica do experimento de Chang [15.e] sobre a determinação da fase. Nota-se que ambas as expressões estão em função de  $\text{Re}(\chi_{\sigma\sigma,HO} \chi_{\sigma\sigma,OH})$ . Da definição de (66) e (16) (onde o fator de estrutura se relaciona com a susceptibilidade) vem,

$$\begin{aligned} \text{Re}(\chi_{\sigma\sigma,HO} \chi_{\sigma\sigma,OH}) = & \text{Re} \left\{ P^2 |\chi_{\sigma}|^2 - (\alpha_{\sigma}/2) P \Gamma^{\sigma} T_P + \right. \\ & \left. + (\alpha_{\sigma}^2/2) \chi_{H-H} \chi_{G-H} \chi_{H-G} \right\} \quad (76) \end{aligned}$$

$$\text{onde: } T_P = F_{\sigma}^{-} F_H F_{\sigma-H} + F_{\sigma} F_H F_{H-\sigma} \quad (77)$$

Portanto, conclui-se que a intensidade integrada é uma função que depende exclusivamente de dois produtos triplos dos fatores de estrutura, da reflexão primária e dos acoplamentos. Essa dependência vale para reflexões fracas ou fortes. Para cristais centrosimétricos, onde a relação  $F_{-\sigma} = F_{\sigma}$  é válida,  $T_P$  pode ser expresso da seguinte forma:

$$T_P = 2 |F_{\sigma}^{-} F_H F_{\sigma-H}| \cos \psi \quad (78)$$

onde:  $\psi$  é a fase invariante dos produtos dos fatores de estrutura. Isso reforça a suposição de que a assimetria da intensidade tem

forte comprometimento com a fase  $\psi$ .

Na equação (76),  $P$  é o fator de polarização ( $P_{\pi} = \cos 2\theta_{\sigma}$  ou  $P_{\sigma} = 1$ ),  $\Gamma = e^2 \lambda^2 / mc^2 \pi V$ ,  $\alpha_{\sigma}$  é uma constante definida em (60.b), ela nos dá também uma forte dependência com a intensidade, pois depende da rotação do cristal quando nos tratamos de uma difração múltipla. De acordo com Juretschke [14.a],  $\alpha_{\sigma}$  pode ser expresso como função do ângulo azimutal  $\Delta\phi$ , reescrevendo-o, temos:

$$\alpha_{\sigma} = - \frac{P_{\sigma}}{k\Gamma \sin \Psi \cos \theta_{\sigma} \operatorname{tg} \Delta\phi}, \quad (79)$$

onde:  $P_{\sigma}$  é o fator de polarização de difração de três-feixes, ( $d_2^2$ ) para polarização  $\sigma$  e  $\Psi$  é definido em (58).

No próximo capítulo, retomaremos essa expressão, discutiremos e chegaremos a expressão que justifica o uso da difração múltipla para determinação da fase invariante.

### III DESCRIÇÃO DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

O fenômeno de difração múltipla de raios-x é caracterizado pela existência simultânea de mais de um feixe difratado pelo cristal para um único feixe incidente. A ocorrência da difração múltipla depende da geometria do cristal e do arranjo do cristal com respeito ao feixe incidente. Os fatores geométricos da difração múltipla compreendem as distâncias interatômica e o grupo espacial ao qual o cristal pertence e o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento.

Na figura 8.a temos o caso de um feixe, envolvendo, portanto, somente o feixe incidente. Se alinhamos o cristal na condição de Bragg (ângulo de Bragg  $\theta_1$ ), o ponto A toca a superfície da esfera de Ewald (fig. 8.b) teremos um feixe difratado, que é o chamada caso de dois-feixes (O denota o incidente e  $G_1$  a reflexão primária). Quando o cristal é girado em torno de  $OG_1$  (figura 8.c), o nó  $G_2$  da rede recíproca eventualmente atinge a esfera de Ewald, dando origem ao caso de difração de três-feixes. Nesse caso particular são envolvidas as reflexões O,  $G_1$ , e  $G_2$ , onde O é o feixe incidente,  $G_1$  a reflexão primária e  $G_2$  a reflexão secundária.

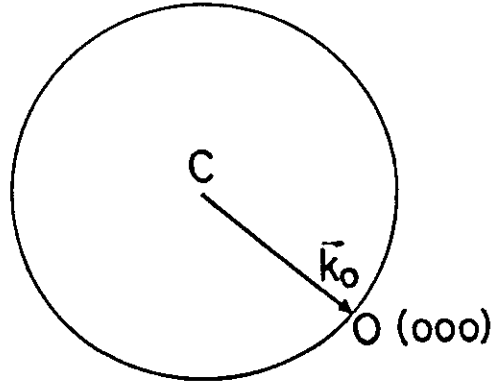
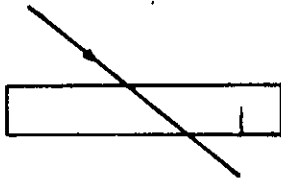
Podemos então dizer no caso de N feixes que quando giramos o cristal em torno de  $OG_1$ , N-2 pontos adicionais da rede recíproca tocarão a esfera de Ewald. Assim N-1 conjuntos de planos, com vetores da rede recíproca  $G_1, G_2, G_{N-1}$ , satisfazem simultaneamente a lei de Bragg.

O diagrama de difração múltipla na geometria de Renninger [7], é obtido quando giramos a amostra em torno do vetor da rede recíproca  $G_1$  com um detetor ajustado para receber o feixe primário refletido  $G_1$ . A rotação da amostra em torno de  $G_1$  faz com que um ou mais nós da rede recíproca toquem a esfera de Ewald simultaneamente. O fenômeno das interações entre os feixes difratados dentro do cristal, modifica a intensidade da reflexão  $G_1$ .

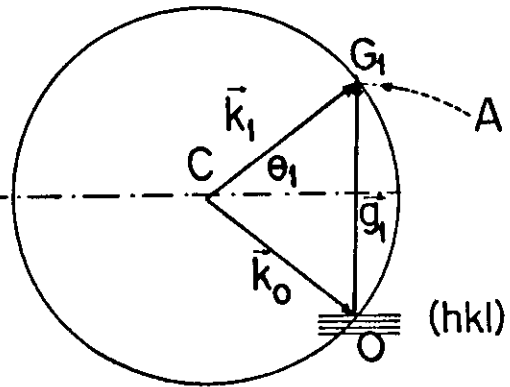
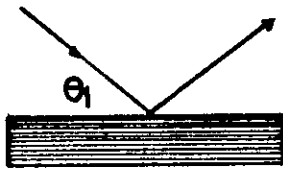
Espaço Real

(a)

Espaço Recíproco



(b)



(c)

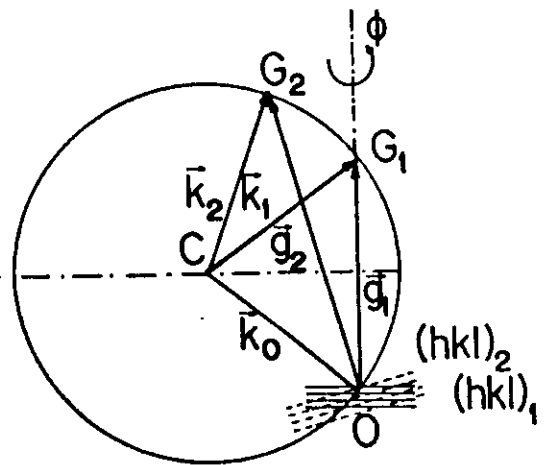
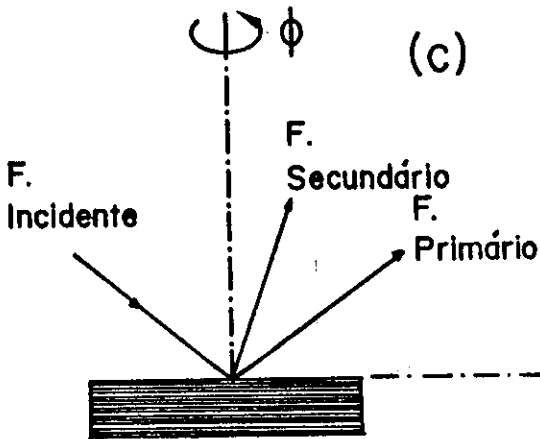


Fig.8 (a) feixe incidente, (b) dois-feixes e (c) três-feixes.



#### IV CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O SINAL DA FASE NUM CASO GERAL DE N-FEIXES

Recentemente, Chang e Valladares [15.h] determinaram experimentalmente as fases invariantes de algumas reflexões de um cristal acêntrico (GaAs) utilizando o método da difração múltipla dos raios-x somente para casos de três-feixes. O trabalho desenvolvido por eles se fundamenta exclusivamente no estudo do comportamento da intensidade difratada com relação à fase. Eles demonstraram que através do perfil da intensidade difratada, é possível extrair a fase invariante. Analiticamente a expressão da intensidade difratada está relacionada com o sentido de rotação da rede cristalina e com o produto triplo dos fatores de estrutura [15.c,g].

Baseando-se fundamentalmente nessa investigação, em 1981 Chang [15.c] propôs uma expressão para o sinal da fase invariante. Aplicável para cristais centrossimétricos e acêntricos. Se  $\lambda_E$  é o comprimento de onda da borda de absorção de um átomo pesado do cristal. Essa expressão é dada logo abaixo:

a) Para  $\lambda > \lambda_E$ :

$$S_P = S_R \cdot S_L = \text{Sinal}[\cos \psi] \quad (\text{IV.1})$$

b) Para  $\lambda < \lambda_E$ :

$$S_P = S_R \cdot S_L = \text{Sinal}[\text{sen } \psi] \quad (\text{IV.2})$$

onde  $S_R$  é o sinal determinado pelo sentido de rotação da rede cristalina, sendo definido positivo na posição de entrada (IN) e negativo para posição de saída (OUT). Na figura 9 são mostradas as posições das reflexões (primária H e secundária P) tocando a superfície da esfera de Ewald.  $S_L$  é o sinal definido pela assimetria das bases dos perfis de linha da intensidade difratada em função do ângulo azimutal  $\phi$  (rotação da rede cristalina) (ver figura 10).  $\psi$  é a fase invariante do produto triplo dos fatores de

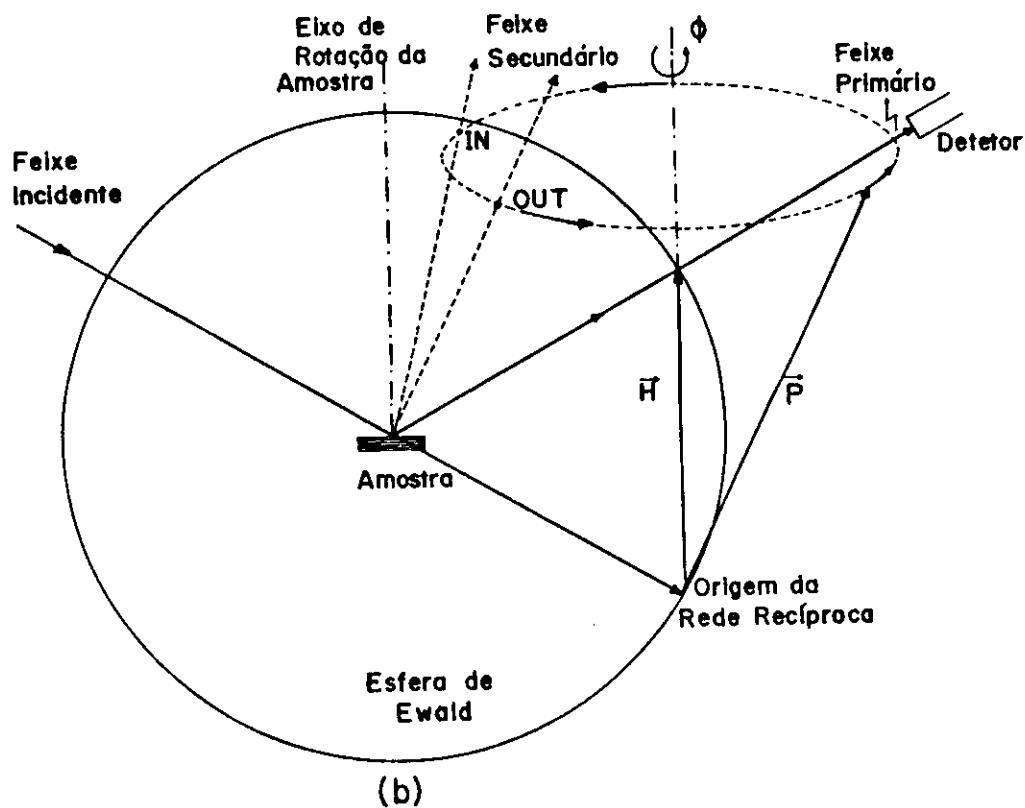


Fig.9 Representação esquemática da difração múltipla no espaço recíproco.

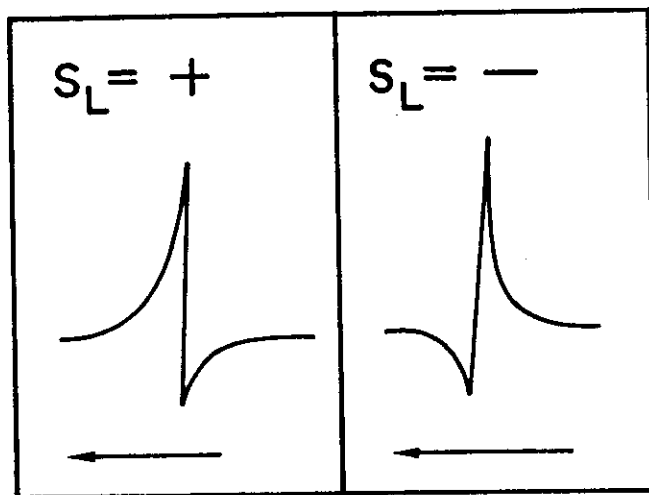


Fig.10 Definição de  $S_L$  dos perfis de linha para reflexões centrossimétricas. As setas indicam como devem ser feitas as leituras.

estrutura.

O seno da fase que aparece na expressão (IV.2), é explicado pelo fato de que, a parte imaginária do produto triplo do fator de estrutura contido na expressão da intensidade difratada, é predominante sobre a parte real.

A intensidade de difração múltipla próxima da posição de difração de N-feixes, pode ser expressa em termos de um fator de estrutura efetiva, derivada da aproximação de dois-feixes, na qual as reflexões secundárias são tratadas como uma perturbação para reflexão primária [14]. Usando a aproximação de Bethe [16] de segunda ordem podemos extrair o fator de estrutura efetiva através da relação de dispersão da teoria dinâmica.

Quando se tem quatro pontos quaisquer da rede recíproca de um cristal (O, H, P e Q) simultaneamente em condição de difração (caso de quatro-feixes), a relação de dispersão (para somente o estado  $\sigma$  de polarização da onda) aparece como:

$$\begin{vmatrix} 2\xi_O & P_{OH}F_{O-H} & P_{OP}F_{O-P} & P_{OQ}F_{O-Q} \\ P_{HO}F_{H-O} & 2\xi_H & P_{HP}F_{H-P} & P_{HQ}F_{H-Q} \\ P_{PO}F_{P-O} & P_{PH}F_{P-H} & 2\xi_P & P_{PQ}F_{P-Q} \\ P_{QO}F_{Q-O} & P_{QH}F_{Q-H} & P_{QP}F_{Q-P} & 2\xi_Q \end{vmatrix} = 0, \quad (IV.3)$$

onde:  $P_{LM} = P_{ML} = \hat{\sigma}_L \cdot \hat{\sigma}_M$ ,  $2\xi_L = F_O - \Gamma^{-1}(K_L^2 - k^2)/k^2$ , onde:  $\Gamma = r_e \lambda^2 / \pi V$ .  $r_e$  e  $V$  são o raio clássico do elétron e volume da cela unitária, respectivamente.  $K_L$  é o vetor de onda da reflexão L dentro do cristal,  $k = 1/\lambda$  é a magnitude do vetor de onda incidente, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raios-X no vácuo. Nesta relação de dispersão encontraremos quatro tripletos e três quartetos para um cristal centrossimétrico. Agora, para um cristal sem centro de simetria os números de tripletos e quartetos são dobrados. A relação (IV.3) pode ser reduzida, a um determinante 2x2, tornando-se:

$$\begin{vmatrix} \xi_+ & F_+ \\ F_+ & \xi_- \end{vmatrix} = 0, \quad (IV.4)$$

onde  $\xi_+$ ,  $\xi_-$ ,  $F_+$ ,  $F_-$  são combinações lineares dos defeitos de

ressonância e fatores de estruturas efetivos, respectivamente (caso de quatro-feixes), e são definidos como:

$$F_4 = F_{O-H} P_{OH} - \sum_{M=P,Q} P_{OM} P_{MH} (F_{O-M} F_{M-H}) / 2\xi_M, \quad (IV.5)$$

$$F'_4 = F_{H-O} P_{HO} - \sum_{M=P,Q} P_{MO} P_{HM} (F_{H-M} F_{M-O}) / 2\xi_M, \quad (IV.6)$$

$$\xi_+ = 2\xi_O - \sum_{M=P,Q} P_{OM}^2 (F_{O-M} F_{M-O}) / 2\xi_M, \quad (IV.7)$$

$$\xi_- = 2\xi_H - \sum_{M=P,Q} P_{HM}^2 (F_{H-M} F_{M-H}) / 2\xi_M. \quad (IV.8)$$

A intensidade num caso de dois-feixes é proporcional ao produto de  $F_4 F'_4$ , ou seja:

$$I_4 \propto (F_4 F'_4)^{1/2} \text{ ou } 1, \quad (IV.9)$$

onde: os expoentes 1/2 e 1 são para difrações de cristais idealmente perfeitos e imperfeitos, respectivamente.

A intensidade de difração  $I_4$  fica portanto no caso do cristal imperfeito:

$$I_4 \propto F_{O-H} F_{H-O} P_{OH}^2 - \sum_{M=P,Q} P_3(M) (F_{O-H} F_{H-M} F_{M-O} + F_{H-O} F_{O-M} F_{M-H}) / 2\xi_M + \\ + \sum_{M=P,Q} \sum_{L=P,Q} P_4(M,L) (F_{O-M} F_{M-H} F_{H-L} F_{L-O}) / 4\xi_M \xi_L. \quad (IV.10)$$

onde:  $P_3(M) = P_{OH} P_{HM} P_{MO}$  e  $P_4(M,L) = P_{OM} P_{MH} P_{HL} P_{LO}$ . Logo, a intensidade de difração é governada predominantemente pelos tripletos na qual envolve o fator de estrutura  $F_H$  da reflexão primária.

A equação de dispersão, equação IV.3, pode ser expandida em termos dos fatores de estrutura triplos e quádruplos. Eles são representados como polígonos, mostrados na figura 11. São vetores da rede recíproca usados também para representar os fatores de estrutura. Por exemplo, H-P representa o fator de estrutura  $F_{H-P}$ . Cada polígono representa um multipletto de fatores de estrutura.

Desde que num experimento do tipo Renninger, tendo os planos da reflexão primária sempre em condição de difração Bragg, a reflexão secundária somente aparece como uma perturbação para a reflexão primária quando o cristal não está exatamente na posição de difração de N-feixes, ou seja, quando os pontos da rede recíproca P e Q não estão muito próximos da esfera de Ewald. A interação entre O e H via  $F_H$  é muito mais forte que a interação entre P e Q via  $F_{P-Q}$ , sempre que a reflexão H não seja uma reflexão proibida ou muito fraca. A interação fraca  $F_{Q-P}$  é indicada por um vetor pontilhado na figura 11. Baseados nesta consideração, os tripletos  $A_1$  e  $A_2$  tem efeito de primeira ordem e os multipletos  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$  e  $A_6$  tem efeito de segunda ordem sobre a intensidade de difração. Nota-se que a fase de  $A_7$  é igual à diferença de fase entre  $A_1$  e  $A_2$ . Nas considerações que se seguirão, encontraremos que  $A_1$  e  $A_2$  tem a mesma fase, e conseqüentemente  $A_7$  não contribui uma condição independente para o problema.

Desta análise gráfica, é claro que se a reflexão primária não é uma reflexão fraca ou proibida, o caso de quatro-feixes fornece mais informações sobre os tripletos  $A_1$  e  $A_2$  que sobre os outros multipletos. Além disso,  $A_1$  e  $A_2$  tem a mesma fase invariante, porque  $A_1$  e  $A_2$  são congruentes. Experimentalmente, a fase invariante de  $A_1$  pode ser determinada usando a relação do sinal dado na equação IV.1.

Quando o fator de estrutura  $F_H$  tem um valor muito pequeno, os termos de segunda ordem  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$  e  $A_6$  tornam-se mais importantes em relação aos tripletos  $A_1$  e  $A_2$ . Neste caso, todos os multipletos dos fatores de estrutura serão considerados na determinação experimental. Se algumas reflexões proibidas ou muito fracas são envolvidas nos multipletos, o termo dominante pode ser reduzido a um tripleto ou quarteto. Então a determinação das correspondentes fases invariantes, torna-se possível.

As mesmas considerações mencionadas acima podem ser aplicadas a casos de N-feixes  $N \geq 5$ . A equação IV.10 deve ser modificada para:

$$I_N \propto P_{OH}^2 F_{O-H} F_{H-O} - \sum_{M \neq O, H} P_3(M) (F_{O-H} F_{H-M} F_{M-O} + F_{H-O} F_{O-M} F_{M-H}) / 2\xi_M +$$

$$+ \sum_{L \neq O, H} \sum_{M \neq O, H} P_4(M, L) (F_{O-M} F_{M-H} F_{H-L} F_{L-O}) / 4 \xi_M \xi_L, \quad (IV.10.a)$$

onde:  $P_{OH}^2$ ,  $P_3(M)$  e  $P_4(M, L)$  são as polarizações.

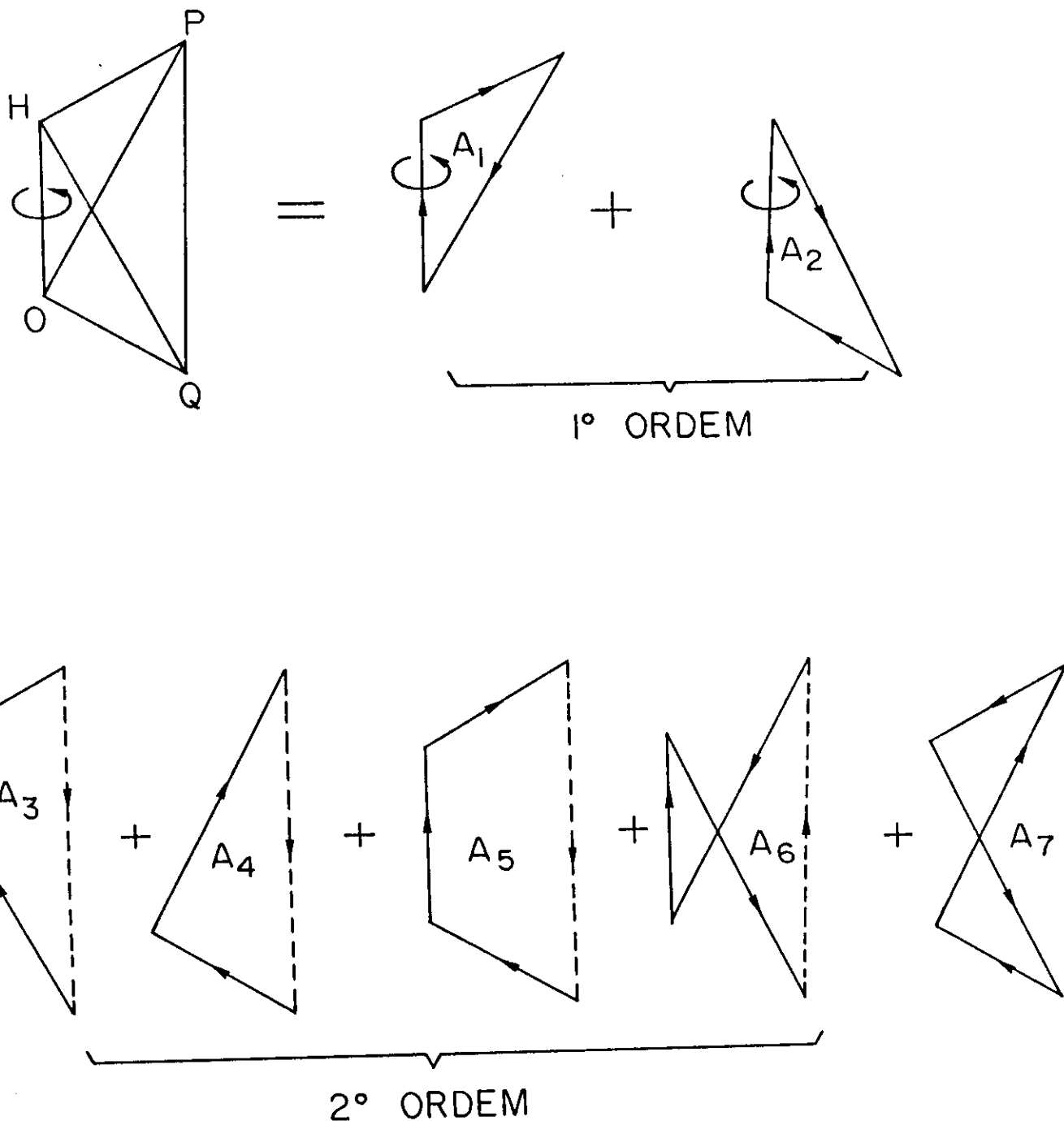


Fig.11 Os tripletos e quartetos do fator de estrutura num caso de quatro-feixes para um cristal centrossimétrico.

Os tripletos envolvendo  $F_H$  (i.e.,  $F_{O-H}$  e  $F_{H-O}$ ) são ainda os termos dominantes nesta expressão da intensidade.

## V PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DAS FASES

O sinal  $S_R$  da rotação da rede com respeito à esfera de Ewald é definido, em geral, como [15.i]:

$$S_R = \text{Sinal}[-\partial\phi/\partial(1/\lambda)] , \quad (\text{IV.11})$$

onde:  $\phi$  é o ângulo azimutal de rotação. De acordo com Cole, Chambers e Dunn [22], uma difração múltipla ocorre nas seguintes posições azimutal:

$$\phi = \phi_0 \pm \beta , \quad (\text{IV.12})$$

onde (-) e (+) são respectivamente as posições de entrada e saída mostradas na figura 10,  $\phi_0$  é a posição azimutal inicial do ponto P da rede recíproca (reflexão secundária) com respeito ao plano de incidência da reflexão primária H. O ângulo  $\beta$  é definido como:

$$\beta = \cos^{-1} \left\{ \frac{P^2 - P.H}{2p_n [(1/\lambda)^2 - H^2/4]^{1/2}} \right\} , \quad (\text{IV.13})$$

o qual é a metade do ângulo entre as posições de entrada e saída no azimute,  $p_n$  é a componente do vetor  $P$  normal a  $H$ . Desde que  $\phi_0$  é uma constante para uma dada difração múltipla,  $S_R$  pode ser expresso como:

$$S_R = S_{\pm} \text{Sinal}[\partial\beta/\partial(1/\lambda)] , \quad (\text{IV.14})$$

onde o sinal  $S_{\pm}$  é positivo para a posição de entrada e negativo para a posição de saída. De acordo com a equação que envolve o ângulo  $\beta$  (equação IV.13), o sinal  $[\partial\beta/\partial(1/\lambda)]$  depende do sinal de  $[P^2 - P.H]$ . O sinal  $S_R$  na equação acima é portanto determinado pelo produto de  $S_{\pm}$  e o sinal de  $[P^2 - P.H]$ , ou seja, a equação (IV.14) pode ser substituída por:



$$S_R = S_{\pm} \text{Sinal}[P^2 - \vec{P} \cdot \vec{H}] .$$

(IV.15)

O  $\text{Sinal}[P^2 - \vec{P} \cdot \vec{H}]$  [23] é negativo se o ponto secundário (P) da rede recíproca se encontra do lado direito do plano que contém o vetor recíproco primário H, o qual é normal ao plano que contém o vetor H e o vetor de onda  $k_0$ , e positivo se do lado esquerdo (ver figura 12).

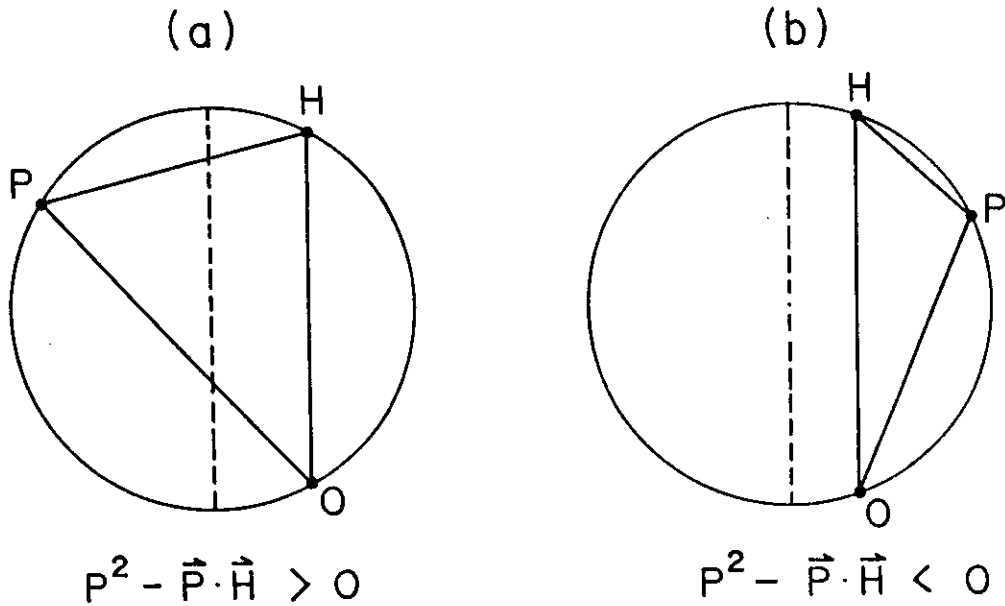


Fig.12 A definição do sinal de  $[P^2 - \vec{P} \cdot \vec{H}]$ .

Em conclusão, temos:

- Quando a reflexão primária não é proibida nem muito fraca a relação de sinais que se pode ser usado na determinação das fases:

$$S_P = \text{sinal}[\cos \psi_g(A_1)] = S_R \cdot S_L , \quad (\text{IV.16})$$

onde  $\psi_g(A_1)$  é a fase do tripleto  $A_1$  (fig.11).

- Quando a reflexão primária é muito fraca, a fase é determinada experimentalmente usando a relação:

$$S_P = \text{sinal}[\cos \psi_{\Sigma}] = S_R \cdot S_L , \quad (\text{IV.17})$$

onde  $\psi_{\Sigma}$  é a fase do multiplete dominante.

## VI ARRANJO EXPERIMENTAL

O arranjo experimental mostrado na foto 1, consiste de um gerador de raios-x com alvo de Cu (G), de um colimador (C) e o sistema de alinhamento da amostra (F). Esta última possui movimento em  $\theta$  e  $2\theta$  que, por sua vez, é feita por um goniômetro (A). Após o alinhamento da amostra com a ajuda de uma "cabeça goniométrica" (E), fazemos com que um motor síncrono (D) adaptado ao sistema, gire o cristal em  $\phi$  (finalidade de obter diagramas de difração múltipla e varredura por passo (step scanning)). A variação do feixe refletido pela amostra é detetado por um contador de cintilação (B) posicionado em  $2\theta$  de Bragg da reflexão primária. O registro da intensidade que chega ao detetor é feita num papel usando um painel eletrônico de contagem, resultando assim no diagrama de difração múltipla (foto 2).

O gerador utilizado na experiência foi um Microflex-Rigaku (0,2 Kw de potência) com alvo de Cu. Outra característica do gerador é o seu tamanho focal da ordem de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ .

O sistema de colimação usado possui uma divergência de dois minutos de arco.

O difratômetro é um sistema composto de quatro-eixos independentes entre si:  $\theta(\omega)$ ,  $2\theta$ ,  $\chi$  e  $\phi$  conforme o esquematizado na figura 13. Sobre o eixo  $\phi$  é encaixada uma "cabeça goniométrica" que dispõe de dois eixos e duas translações ortogonais entre si.

O método de alinhamento, que foi utilizado para posicionar o cristal na condição de Bragg da reflexão primária para todas as posições em  $\omega$ , pode ser descrito da seguinte forma:

Com o contador fixo no ângulo  $2\theta$  calculado para reflexão primária, posicionamos o cristal no ângulo  $\theta$  de Bragg e com  $\chi = 0^\circ$ .

Ajustamos o máximo da reflexão para o valor de  $\theta = \theta_0$  e a seguir posicionamos a amostra em  $\chi = 180^\circ$ . Procuramos a seguir o máximo ajustando  $\theta$ , com isso determinamos outro valor  $\theta_{180^\circ}$ .

Tomando a média  $\theta_m = (\theta_0 + \theta_{180^\circ})/2$ , voltamos a amostra em  $\chi = 0^\circ$  e em  $\theta_m$ , em seguida procura-se a máxima intensidade até obter novamente outro  $\theta_0$ , seguindo sucessivamente este procedimento até que as intensidades sejam iguais nas posições de  $\theta_0$ ,  $\theta_m$  e  $\theta_{180^\circ}$ .

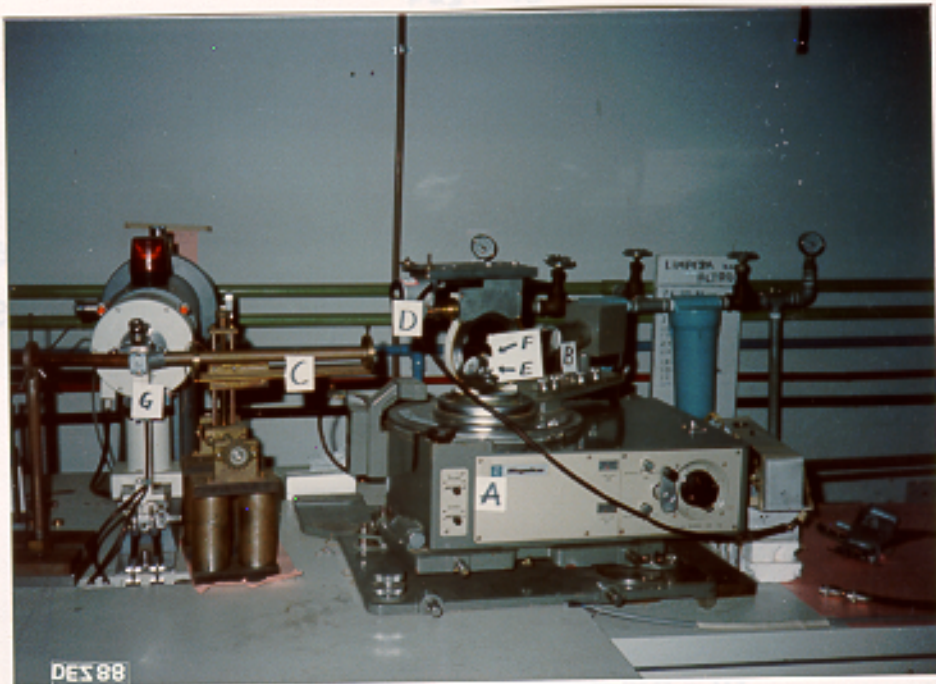


Foto.1 Arranjo experimental de difração múltipla.



Foto.2 Painel eletrônico de contagem da intensidade.

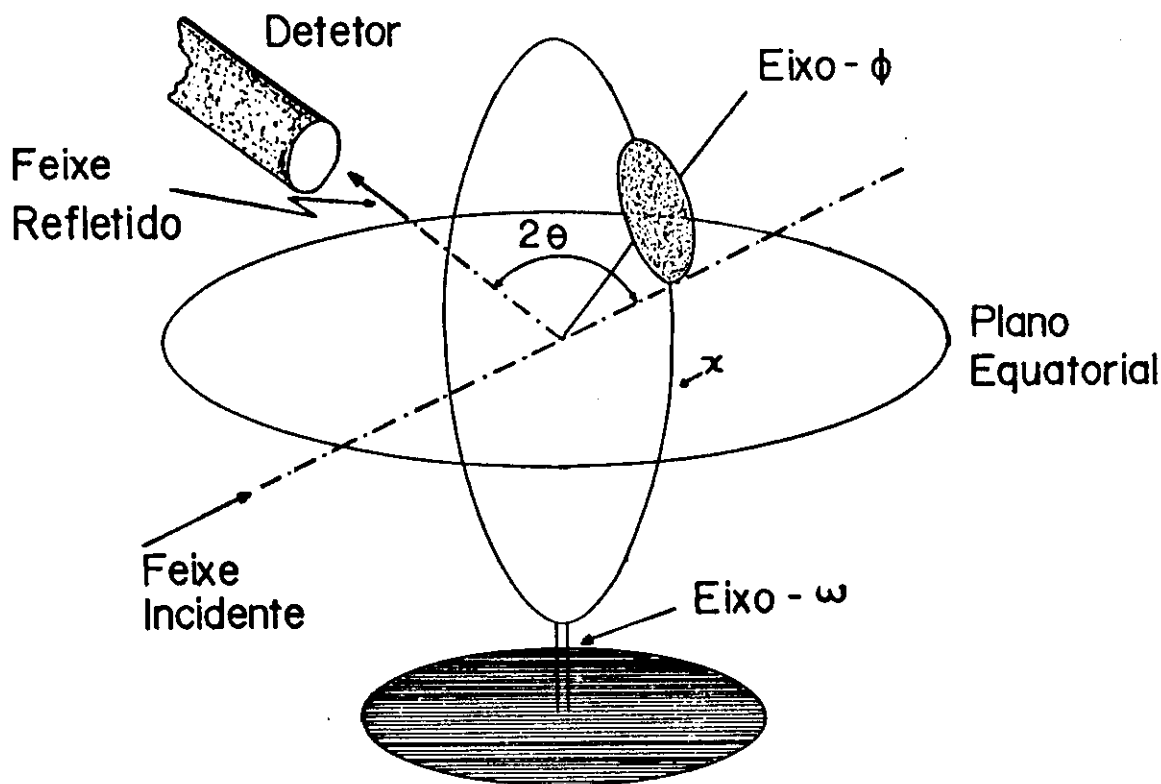


Fig.13 Difratorômetro de quatro eixos para monocristais.

Alinhada a amostra em  $\theta_0$  e  $\theta_{180}$ , posicionamos o cristal em  $\chi = 90^\circ$ , movemos o arco da cabeça goniométrica para obter a máxima intensidade.

Voltando novamente em  $\chi = 0^\circ$ , colocamos uma fenda de  $1/2^\circ$  na frente do detetor, movemos a translação da cabeça goniométrica até obter a máxima intensidade. Portanto, com este último procedimento desenvolvido em 1967 por S. Caticha-Ellis e usado posteriormente, temos condições de obter diagramas de difração múltipla (vide por ex. [24,25]).

Para obtenção de diagramas de difração múltipla de boa resolução, uma adaptação para suportar um motor síncrono posicionado para movimentar o cristal em  $\phi$  foi necessário.

O erro estatístico relativo na medida, quando são medidos  $N$  pulsos, é proporcional a  $1/\sqrt{N}$ . Nessa experiência, o tempo de contagem na base do pico foi escolhida para se obter erros estatísticos menores de 1%.

Utilizamos somente radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ), com

comprimento de onda acima da borda de absorção-K do átomo mais pesado ( $\lambda_{\text{arsênio}} = 1,0450 \text{ \AA}$  e  $\lambda_{\text{gálio}} = 1,1958 \text{ \AA}$ ) do qual é constituído o cristal que estamos trabalhando. Com essa restrição sobre o comprimento de onda, diminui-se o efeito de espalhamento anômalo, e assim, a relação dada em (IV.1) pode ser utilizada para obtenção do sinal da fase.

A amostra utilizada de GaAs tem uma espessura de 0,45 mm, uma área superficial de  $3,5 \text{ cm}^2$ , cortada na direção [100] com polimento na sua superfície.

## VIII RESULTADOS E ANÁLISES

### VIII.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram escolhidos vetores recíprocos primários tais que quando o cristal é girado em torno dos mesmos, obtem-se casos de mais de três-feixes no diagrama de difração múltipla. Foram usadas as reflexões primárias (400) e (200).

Os diagramas de difração múltipla mostrados nas figuras 14 e 15 possuem espelhos de simetria a cada  $45^\circ$ . Somente os picos que apresentam assimetria mais acentuada na sua base foram utilizados nesse trabalho para determinação das fases. O motor utilizado possui a especificação de 30 rph, ou seja, com velocidade de varredura de  $1,0^\circ/\text{min.}$ . A velocidade do papel escolhido nesses diagramas foi de 5 mm/min. Exemplificando: 5mm no papel correspondem a um giro de  $1^\circ$  em  $\phi$  do cristal.

De acordo com o grupo espacial do cristal de GaAs  $F\bar{4}3m$ , com estrutura cúbica ( $a = 5.6534 \text{ \AA}$ ), a reflexão primária (200), é uma reflexão relativamente fraca, pois,  $F_{200} \propto (f_{Ga} - f_{As})^2 \approx 1,5$ . Pode-se perceber que no diagrama de difração múltipla (figura 15) com reflexão primária (200), as reflexões secundárias que apresentam índices ímpares possuem picos fortes, no entanto, aqueles que apresentam índices pares, possuem reflexões fracas. Nessa última classe de reflexões os picos são negativos, como por exemplo os casos de seis e oito-feixes, e estes são mostrados também na figura 16.c.

A figura 14 é um exemplo de um diagrama onde a reflexão primária é a (400) muito forte; nela encontramos diversos casos de picos com assimetria, além disso, particularmente cada pico envolve vários planos cristalográficos que difratam simultaneamente, o que os torna muito úteis para o nosso propósito.

A figura 15, tendo como reflexão primária (200), já possui uma distribuição de picos totalmente diferente da anterior. Nela aparecem picos interessantes para serem estudados. Além dos picos de Umweganregung temos também picos de Aufhellung de oito, seis e de quatro-feixes, que devido às condições experimentais, não se

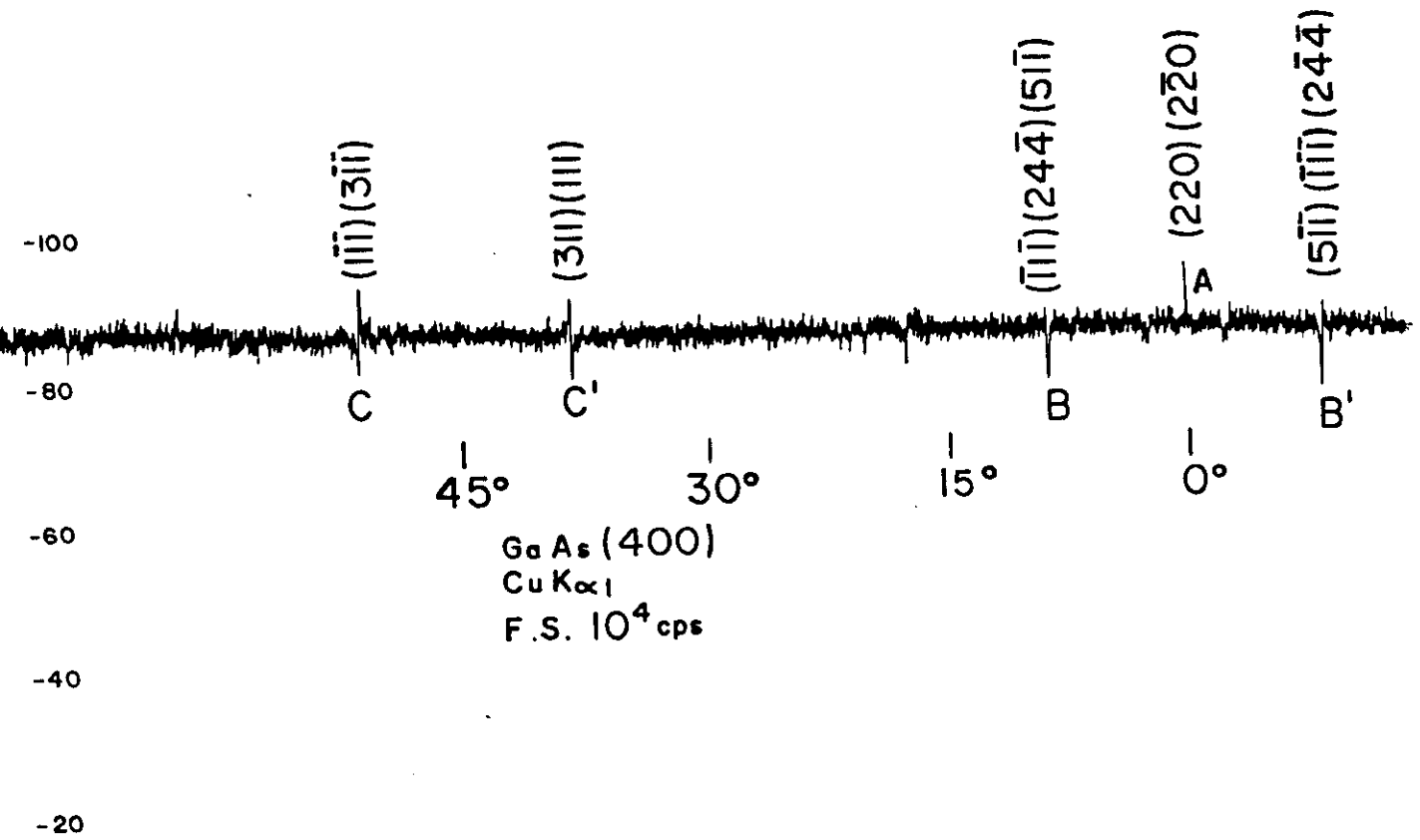


Fig.14 Diagrama de difração múltipla para reflexão primária (400).

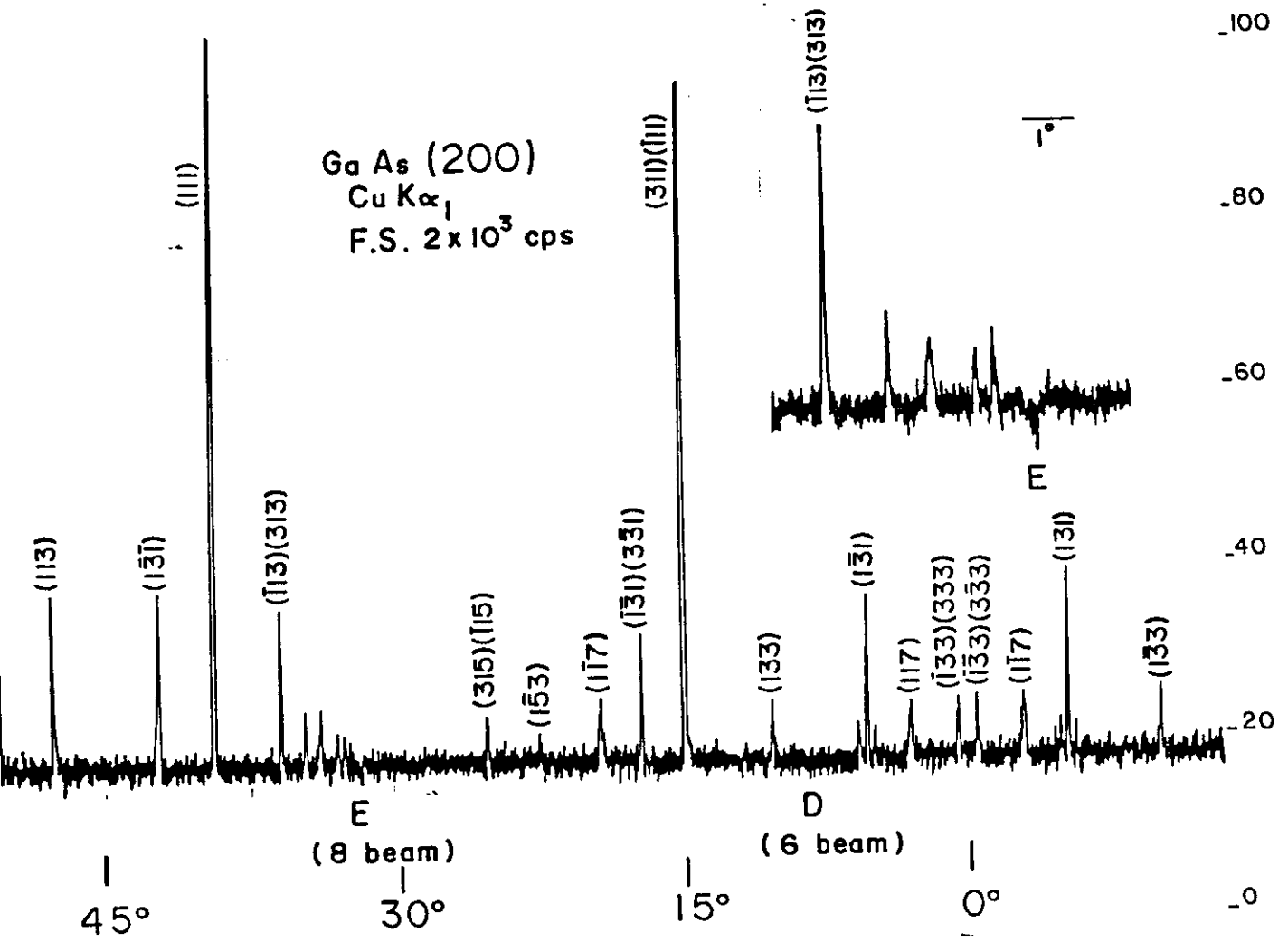


Fig.15 Diagrama de difração múltipla para reflexão primária (200).



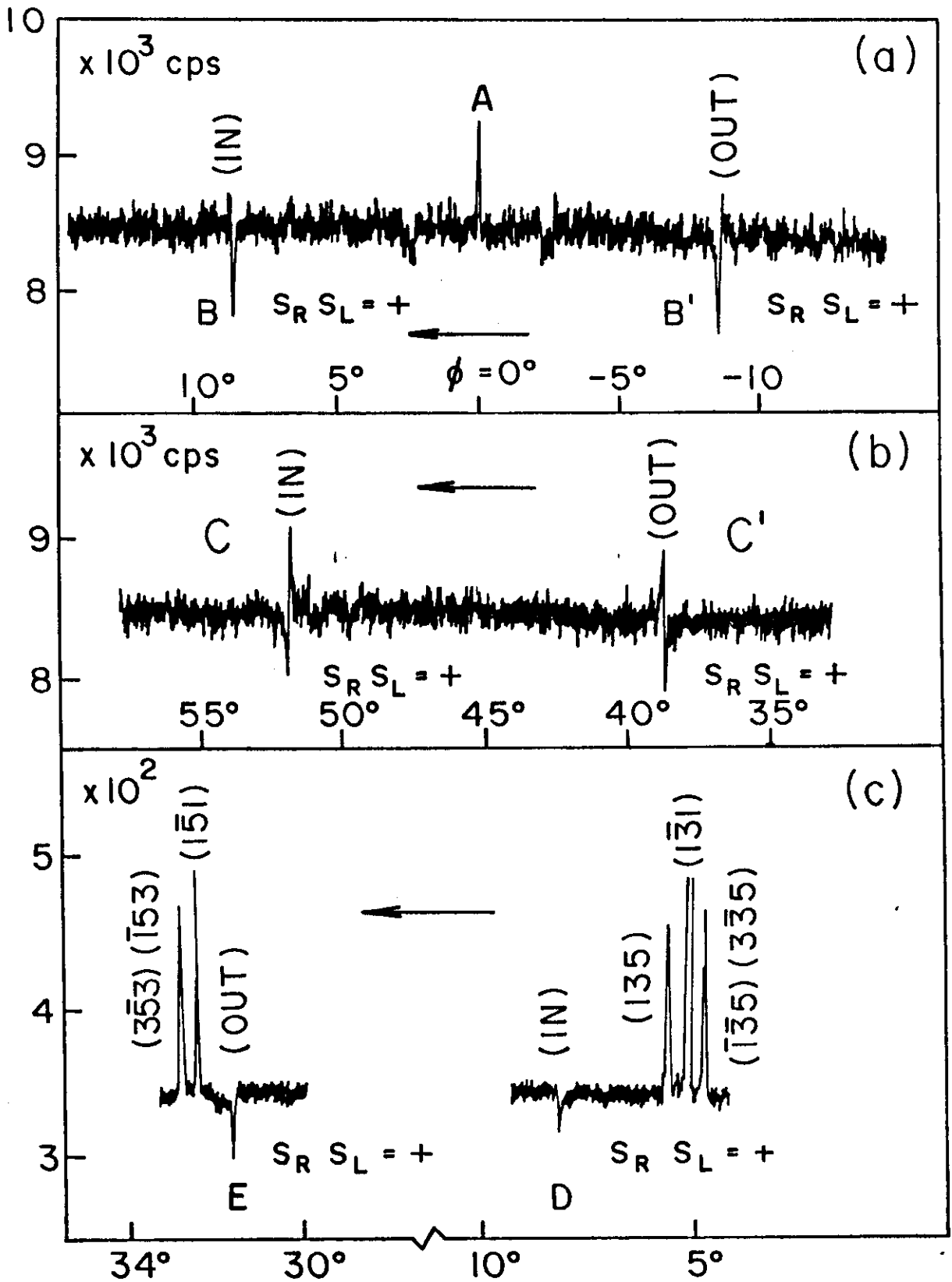


Fig.16. Diagramas de difração múltipla para  $\text{CuK}_{\alpha}$ : (a) e (b) para reflexão (400) e (c) para reflexão (200).

tornaram visíveis no diagrama. O diagrama recortado em destaque num intervalo angular de  $(30^\circ - 37,5^\circ)$  foi obtido independentemente por Chang & Post com metade da velocidade e condições instrumentais favoráveis para visualizar essa assimetria. Nesse destaque podemos verificar melhor a assimetria do pico de oito-feixes, o qual foi apresentado por esses autores (vide por ex. [15.i]).

Para nosso propósito, tomamos somente os picos negativos pois apresentam casos de difração múltipla de mais de três-feixes.

## VII.2 ANÁLISES DO SINAL DA FASE INVARIANTE PARA OS CASOS COM MAIS DE TRÊS-FEIXES

CASO (B) -  $(000)(400)(5\bar{1}\bar{1})(2\bar{4}\bar{4})(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  (cinco-feixes)

Tomemos como exemplo um caso de cinco-feixes apresentado na figura 16 a. Esse pico se encontra no diagrama com ângulo azimutal de  $\phi = -8,539^\circ$ , seu perfil assegura o sinal negativo para  $S_L$ . De acordo com a sua posição na esfera de Ewald, esta se encontra na situação de saída, ou seja,  $S_{\pm}$  é negativo. O sinal  $[P^2 - P.H] = (+)$ , logo, utilizando a expressão (IV.1) e (IV.14):

$$S_P = S_R \cdot S_L = S_{\pm} \cdot \text{Sinal}[P^2 - P.H] \cdot S_L = (+) (-) (-) = +$$

CASO (A) -  $(000)(400)(220)(2\bar{2}0)$  (quatro-feixes)

Este é um caso particular a ser estudado aqui, pois nota-se que pelo diagrama da figura 16.a, o pico A de difração múltipla demonstra uma simetria visível na vizinhança. A sua posição no diagrama de difração da figura 14 se localiza num espelho de simetria de  $0^\circ$  [15.a], que corresponde às posições na qual a direção  $[001]$  coincide com o plano de incidência da reflexão primária  $(400)$ .

Esse caso de quatro-feixes foi estudado por C. Campos [26] para análise dos efeitos que a espessura de uma amostra de silício tem na distribuição da intensidade transmitida sob efeito Borrmann.

Vejamos como esse caso pode ser representado geometricamente em termos dos polígonos fechados, no espaço recíproco. Esse caso é representado como um quadrado e é mostrado na fig. 17.A, onde  $(000)$  corresponde ao feixe incidente,  $(400)$  reflexão primária,  $(220)$  e  $(2\bar{2}0)$  são reflexões secundárias que difratam paralelamente na superfície. Os polígonos fechados são resultados dos produtos (triplos, quádruplos) dos fatores de estrutura contidos na equação de dispersão. Pode-se notar que a conservação de momento é obedecida em cada um desses polígonos.

Uma explicação geométrica das reflexões pode ser dada para os polígonos  $a_1$  e  $a_2$  na fig. 17.A, pois, atuam direta e dinamicamente

na simetria do pico de difração. Ao ser girado o cristal em torno do vetor recíproco primário  $(400)$ , os pontos recíprocos (representados pelas reflexões  $(220)$  e  $(2\bar{2}0)$ ) nos polígonos  $a_1$  e  $a_2$ , saem e entram simultaneamente na superfície da esfera de Ewald. Pode-se notar que as reflexões envolvidas nos polígonos  $a_1$  e  $a_2$  são dinamicamente equivalentes mas, geometricamente são diferentes.

Esta situação corresponde a  $S_{\pm} = 0$ . O sinal correspondente a  $S_{\text{inal}}[P^2 - P.H]$  é também nulo. Os quatro tripletos ( $a_1, a_2, a_3$  e  $a_4$ ) e os três quartetos ( $a_5, a_6$  e  $a_7$ ) envolve reflexões forte  $(220)$  e  $(400)$ . Não há assimetria na vizinhança do pico de intensidade, isto é observado porque  $S_{\pm} = 0$ . De acordo com a equação (IV.1), não há informação da fase a ser extraída deste perfil de intensidade.

#### CASO (B) - $(000)(400)(51\bar{1})(24\bar{4})(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (cinco-feixes)

O diagrama da reflexão para este caso está na fig. 16.a. Sua representação geométrica e suas respectivas decomposições em polígonos, contidos na equação de dispersão é dada na fig. 17.B. As reflexões envolvidas no caso são:  $(000)$  que corresponde ao feixe incidente, a reflexão primária  $(400)$  e as reflexões secundárias que possuem o mesmo ângulo azimutal  $(51\bar{1})(\bar{1}\bar{1}\bar{1})(24\bar{4})$ . Nesse último temos: uma reflexão Bragg, uma Laue e uma de superfície respectivamente. Para este caso de cinco-feixes, três reflexões fracas surgem na decomposição geométrica.

A reflexão  $(244)$ , os acoplamentos  $(24\bar{4}) - (400) = (24\bar{4})$  e  $(51\bar{1}) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = (600)$  são muito fracos. Desprezando essas reflexões fracas, resultam dois tripletos ( $b_1$  e  $b_2$ ), três quartetos ( $b_3, b_4$  e  $b_5$ ) e dois quintetos ( $b_6$  e  $b_7$ ). Baseando-nos nas discussões dadas na seção anterior, somente  $b_1$  e  $b_2$  são dominantes. Desde que os triângulos são congruentes, eles envolvem as mesmas reflexões equivalentes. Como se localiza na posição de entrada ou seja,  $S_{\pm} = +$ . O  $S_{\text{inal}}[P^2 - P.H]$  é positivo. De acordo com a relação de fase do grupo espacial  $Fd3m$ ,  $b_1$  e  $b_2$  envolvem a mesma fase, ou seja,  $\psi_{400} + \psi_{51\bar{1}}^- + \psi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^-$ . Daí, tiramos que:

$$S_P = S_R \cdot S_L = S_{\pm} S_{\text{inal}}[P^2 - P.H] S_L = (+) (+) (+) = +$$

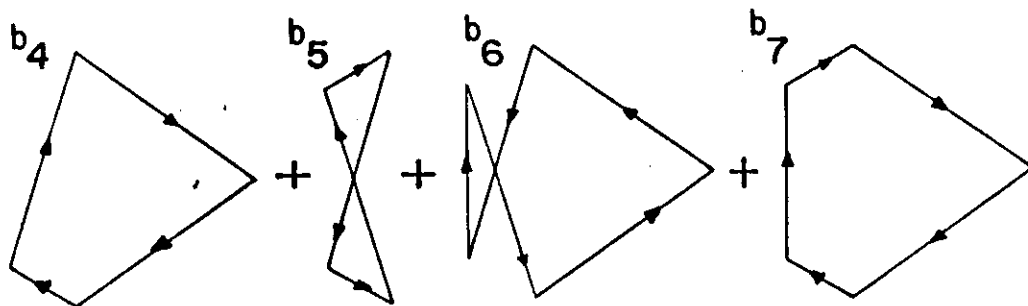
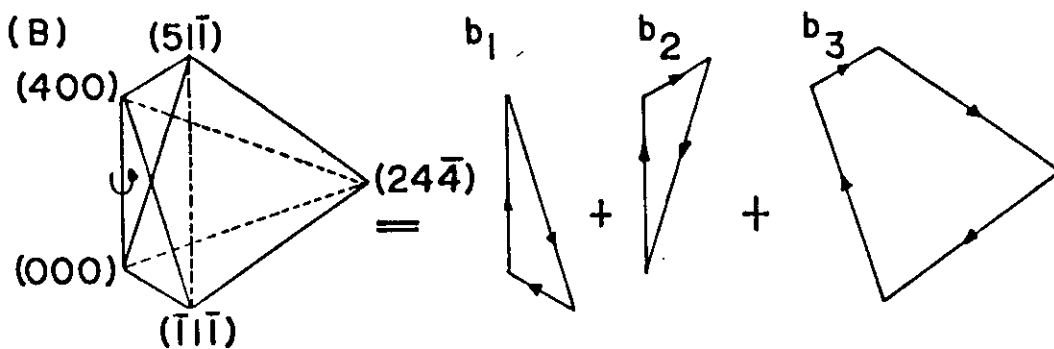
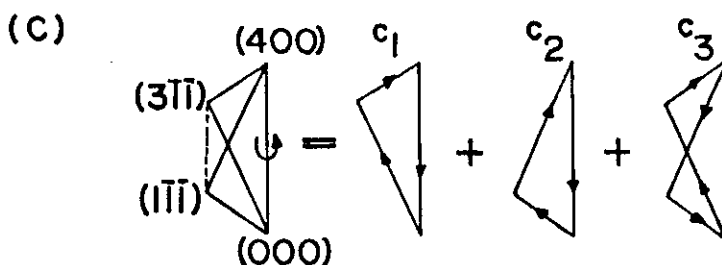
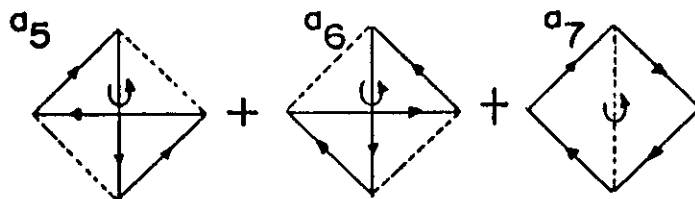
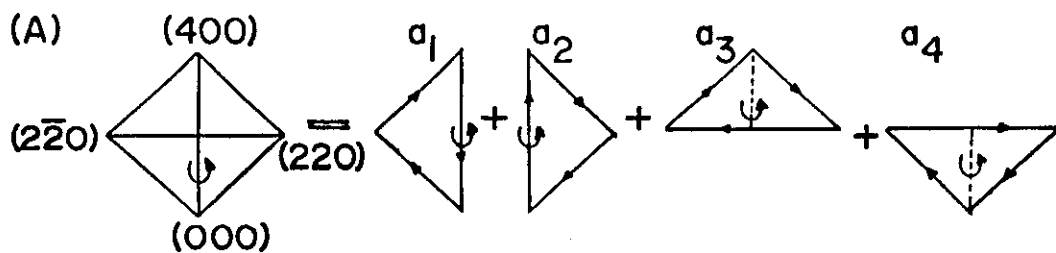


Fig.17 (A,B,C) Multipletos dos fatores de estrutura envolvidos na equação de dispersão.

CASO (C) - (000)(400)(3 $\bar{1}\bar{1}$ )(1 $\bar{1}\bar{1}$ ) (quatro-feixes)

Na fig. 17.C temos a representação geométrica desse caso de quatro-feixes e seus devidos polígonos fechados. Os produtos triplos e quádruplos representados pelos polígonos são extraídos da equação de dispersão. Cada polígono fechado representa um invariante de produtos de fatores de estrutura das reflexões envolvidas. Nesse caso de quatro-feixes são envolvidos três produtos invariantes dos fatores de estrutura, na qual, dois de produtos invariantes triplos ( $c_1$  e  $c_2$ ) e um produto invariante quádruplo  $c_3$ . (000) é o feixe incidente, (400) a reflexão primária, (3 $\bar{1}\bar{1}$ ) e (1 $\bar{1}\bar{1}$ ) são as reflexões secundárias. A reflexão de acoplamento (200), muito fraca, está indicada na figura pela linha pontilhada.

Os multipletos dominantes são ( $c_1$  e  $c_2$ ). Ambos envolvem a mesma fase invariante  $\psi_{400} + \psi_{111} + \psi_{311}$ . O quarteto  $c_3$  não é um fator dominante porque ele não envolve uma fase invariante. Desde que  $P^2 - P.H < 0$ , ou seja  $\text{Sinal}[P^2 - P.H] = (-)$ . O perfil do pico contribui com  $S_L = (-)$  e se encontra na posição de entrada. Teremos então:

$$S_P = S_R \cdot S_L = S_{\pm} \text{Sinal}[P^2 - P.H] S_L = (+) (-) (-) = +$$

CASO (D) - (000)(200)( $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ )(4 $\bar{2}\bar{2}$ )(2 $\bar{4}\bar{4}$ )(0 $\bar{4}\bar{4}$ ) (seis-feixes)

Temos aqui um caso onde as reflexões envolvidas produzem um pico Aufhellung, conforme mostra a fig. 16.D, obtida com um gerador de alta potência por Chang & Post [15.i]. O diagrama completo para a reflexão primária (200) é mostrado na fig. 15.

Todas as interações fracas são ignoradas. Na decomposição, casos de produtos triplos ( $d_1$ ,  $d_2$ ) e sêxtuplo ( $d_3$ ) são encontrados. A decomposição está esquematizada na fig. 17.D. Os termos dominantes:  $d_1$  e  $d_2$  tem a mesma fase invariante  $\psi_{422} + \psi_{0\bar{4}\bar{4}} + \psi_{4\bar{2}\bar{2}}$ . Note que  $d_3$  é uma superposição de  $d_1$  e  $d_2$ . O sinal de  $[P^2 - P.H]$  é positivo, o sinal devido à posição do ponto da rede recíproca na esfera é (-) e ao perfil é (-), logo:

$$S_P = S_R \cdot S_L = S_{\pm} \text{Sinal}[P^2 - P.H] S_L = (-) (+) (-) = +$$

CASO (E) - (000)(200)( $\bar{2}02$ )( $\bar{2}04$ )(206)(402)(006)(404) (oito-feixes)

Nesse caso de oito-feixes aparecem com maior frequência reflexões fracas, o que pode ser verificado na fig. 17.E. A equação de dispersão apresenta dois produtos quádruplos e um óctuplo e os polígonos fechados são mostrados nas figuras  $e_1$ ,  $e_2$  e  $e_3$ .

Somente os dois quartetos ( $e_1, e_2$ ) e um octeto ( $e_3$ ) são efetivos. Aqui,  $e_1$  e  $e_2$  são congruentes e  $e_3$  é uma superposição de  $e_1$  e  $e_2$ . O termo dominante neste caso é  $e_1$ . A correspondente fase invariante é  $\psi_{200} + \psi_{20\bar{2}} + \psi_{\bar{2}0\bar{2}} + \psi_{20\bar{2}}$ . Desde que  $P^2 - P.H > 0$ ,  $S_L = (-)$  e  $S_{\pm} = (-)$ , teremos:

$$S_P = S_R \quad S_L = S_{\pm} \quad \text{Sinal}[P^2 - P.H] \quad S_L = (-) (+) (-) = + .$$

Podemos perceber pelos casos que estudamos anteriormente, que quando o eixo de rotação corresponde a uma lateral dos polígonos, a assimetria da intensidade refletida é mais visível ao longo da linha de dois-feixes [11.d].

Os sinais das fases invariantes que obtivemos acima, podemos apresentá-los na tabela abaixo:

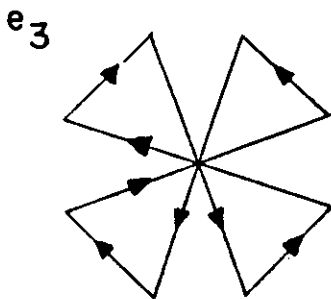
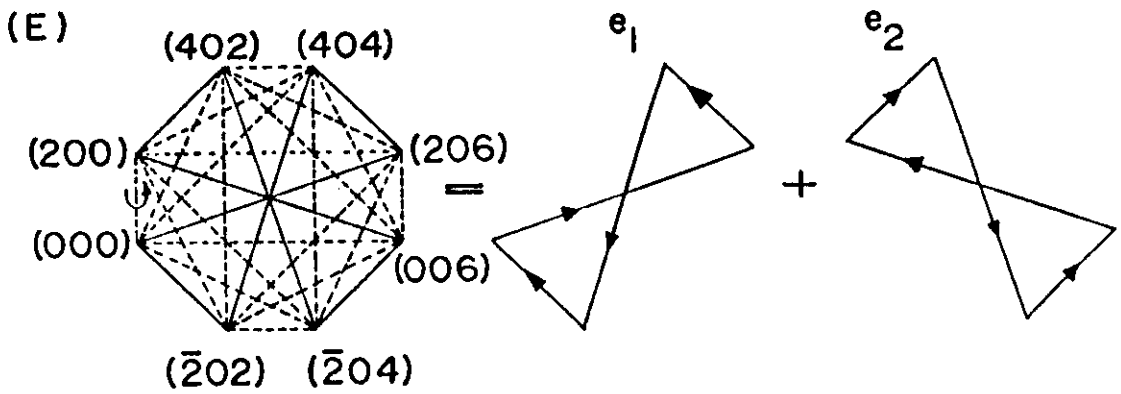
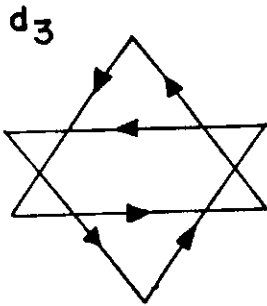
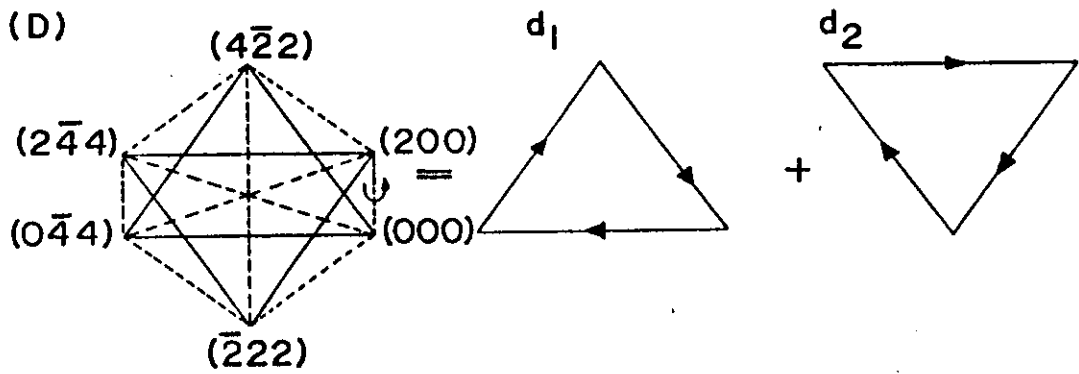


Fig.17 (D,E) Multipletos dos fatores de estrutura envolvidos na equação de dispersão.



TABELA 1 SINAIS DAS FASES EFETIVAS

CASOS	$S_{\pm}$	Sinal[ $P^2 - P.H$ ]	$S_R$	$S_L$	$S_P$	Fases Efetivas
A		0	0		0	
B	+	+	+	+	+	$\psi_{400} + \psi_{511}^- + \psi_{111}^-$
C	+	-	-	-	+	$\psi_{400} + \psi_{111}^- + \psi_{311}^-$
D	+	+	+	+	+	$\psi_{422}^- + \psi_{422}^- + \psi_{044}$
E	-	+	-	-	+	$\psi_{200} + \psi_{202}^- + \psi_{602}^- + \psi_{202}^-$
B'	-	+	-	-	+	$\psi_{400} + \psi_{511}^- + \psi_{111}$
C'	-	-	+	+	+	$\psi_{400} + \psi_{111}^- + \psi_{311}^-$

## VIII CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um método teórico de análise das intensidades de difração múltipla com o objetivo de extrair informações sobre as fases e foi verificado experimentalmente usando-se medidas feitas por nós e por outros autores [27].

Nos diferentes casos de mais de três-feixes (quatro, cinco, seis e oito), fizemos uso somente do caso em que o comprimento de onda de radiação é maior que o da borda de absorção do átomo mais pesado constituinte do cristal, como foi indicado no texto.

Tratamos somente com o sinal do coseno da fase invariante. Somente os multipletos dos fatores de estrutura que envolvem reflexões com assimetria acentuada são considerados.

Foi discutido o efeito dos multipletos dos fatores de estrutura de alta ordem sobre a intensidade difratada de casos de N-feixes, com  $N > 3$ . A aproximação de Bethe de segunda ordem, o tratamento de Juretschke considerando as reflexões secundárias como perturbações na intensidade primária quando os respectivos nós da rede recíproca se aproxima da esfera de Ewald e o estudo da expressão analítica da superfície de dispersão permitiram desenvolver uma nova análise gráfica, da qual foram dados vários exemplos. A fase dominante numa difração múltipla primária de alta ordem é a fase tripla  $\psi_3$  que envolve uma reflexão primária não proibida. O sinal do  $\cos(\psi_3)$  pode ser determinado experimentalmente via equação  $S_p = \text{Sinal}[\cos \psi_3] = S_R S_L$ . Quando a reflexão primária é muito fraca, o multipletto do fator de estrutura dominante pode ser encontrado geometricamente. A expressão  $S_p = \text{Sinal}[\cos \psi_3] = S_R S_L$  pode servir de uma maneira geral para se extrair informação da fase na difração de alta ordem.

Os casos que estudamos, permitiram dar uma noção de como a conservação do momento, juntamente com a representação geométrica, estão profundamente ligados pela equação de dispersão.

Portanto, fica demonstrado que a fase pode ser estudada e determinada diretamente da intensidade para N-feixes e a sua análise feita com o método gráfico desenvolvido.

## IX REFERÊNCIAS

- [1]. J.M. Bijvoet; Proc. Kon. Ned. Akad. Wet., 52, 313 (1949)
- [2]. Y. Okaya, R. Pepinsky; Phys. Rev., 98, 1857 (1955)
- [3]. S. Caticha-Ellis; Acta Cryst., 15, 863 (1962)
- [4]. D. Sayre; Acta Crystallogr., 5, 60 (1952)
- [5]. W.N. Lipscomb; Acta Crystallogr., 2, 193-194 (1949)
- [6]. R.S. Williamson: PhD Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn (1957)
- [7]. M. Renninger; Z. Kristallgr., 106, 141 (1937)
- [8]. a) K. Kambe, S. Miyake; Acta Crystallogr., Z, 216 (1954)  
 b) K. Kambe, S. Miyake; Acta Crystallogr., Z, 218 (1954)  
 c) K. Kambe; J. Phys. Soc. Jpn., 12, 13-25 (1957)  
 d) K. Kambe; J. Phys. Soc. Jpn., 12, 25-31 (1957)
- [9]. M. Hart, A.R. Lang; Phys. Rev. Lett., Z, 120 (1961)
- [10]. N. Kato, A.R. Lang; Acta Crystallogr., 12, 787 (1959)
- [11]. a) B. Post; Phys. Rev. Lett., 39, 760 (1977)  
 b) B. Post; Acta Crystallogr., A35, 17 (1979)  
 c) B. Post; Acta Cryst., A39, 711-718 (1983)  
 d) P.P. Gong, B. Post; Acta Cryst., A39, 719-724 (1983)  
 e) B. Post, J. Nicolosi, J. Ladell; Acta Cryst., A40, 684-688 (1984)  
 f) B. Post, P.P. Gong, L. Kern, J. Ladell; Acta Cryst., A42, 178-184 (1985)
- [12]. H. Jagodzinski; Acta Crystallogr., A36, 104 (1980)
- [13]. L.D. Chapman, D.R. Yoder, R. Colella; Phys. Rev. Lett., 46, 1578 (1981)
- [14]. a) H.J. Juretschke; Phys. Rev. Lett., 48, 1487 (1982)  
 b) H.J. Juretschke; Phys. Lett., 92A, 183 (1982)  
 c) H.J. Juretschke; Acta Crystallogr., A40, 379-389 (1984)
- [15]. a) S.L. Chang, S. Caticha-Ellis; Acta Cryst., A34, 825 (1978)  
 b) S.L. Chang; Acta Cryst., A35, 543 (1979)  
 c) S.L. Chang; Appl. Phys., A26, 221 (1981)  
 d) S.L. Chang; Acta Cryst., A38, 516-521 (1982)  
 e) S.L. Chang; Phys. Rev. Lett., 48, 163 (1982)  
 f) S.L. Chang, F.S. Han; Acta Cryst., A38, 414-417 (1982)

- g) Valladares, J.A.P.; "Determinação direta das fases na difração de raios-x em cristais sem centro de simetria" (1984) - Tese de - Mestrado - IFGW
- h) S.L. Chang and J.A. Prado Valladares; Appl. Phys., A32, 57-64 (1985)
- i) S.L. Chang; "Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals", Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1984)
- [16]. H. Bethe; Ann. Phys. (Leipzig), BZ, 55 (1928)
- [17]. M. von Laue; Ergeb. Exakten Naturwiss., 10, 133 (1931)
- [18]. Z.G. Pinsker; "Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals", Springes Ser. Solid-State Sci., vol 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977)
- [19]. S. Miyake, Y.H. Ohtsuki; Acta Crystallogr., A30, 103 (1974)
- [20]. P.P. Ewald; Ann. Phys. (Leipzig) 49, 1, 117 (1916)
- [21]. W.H. Zachariasen; "Theory of X-Rays Diffraction in Crystals" Dover, New York (1967)
- [22]. H. Cole, F.W. Chambers, H.M. Dunn; Acta Crystallogr., 15, 138 (1962)
- [23]. Q. Shen; Acta Crystallogr., A42, 525-533 (1986)
- [24]. K. Imakuma; "Difração múltipla de raios-x em monocristais de LiF irradiados" (1973) - Tese de Doutorado - IFUSP
- [25]. Campos, C.; "Largura de Linhas de Difração Múltipla dos Raios-X" (1978) - Tese de Mestrado - IFGW
- [26]. Campos, C.; "Condições de Contorno e Efeitos Dinâmicos na Difração Múltipla dos Raios-X" 1984 - Tese de Doutorado - IFGW
- [27]. S.L. Chang, H.H. Hong, S.W. Luh, H.H. Pan, M.C. Tang and J.M. Sasaki; Acta Crystallogr., A44, 63-70 (1988)